

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ГОРОДСКОГО ХОЗЯЙСТВА имени А. Н. БЕКЕТОВА

*А. П. НИКОЛАЕВ,  
Е. В. КОНДРАЩЕНКО*

***ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА.  
КОНТРОЛЬ И АНАЛИЗ***

*МОНОГРАФИЯ*

Харьков  
ХНУГХ им. А. Н. Бекетова  
2017

УДК 666.942:66.012.1  
ББК 35.41+30.607  
Н63

### *Авторы*

**Николаев Александр Петрович**, кандидат технических наук;  
**Кондращенко Елена Владимировна**, доктор технических наук, профессор

### *Рецензенты*

**Саницкий Мирослав Андреевич**, доктор технических наук, профессор  
Национального технического университета «Львовский политехнический институт»;

**Шабанова Галина Николаевна**, доктор технических наук, профессор  
Национального технического университета «Харьковский политехнический институт»

*Рекомендовано на заседании Ученого совета Харьковского национального университета  
городского хозяйства имени А. Н. Бекетова,  
протокол № 2 от 28 октября 2016 г.*

### **Николаев А. П.**

Н63 Вяжущие свойства портландцемента. Контроль и анализ : монография /  
А. П. Николаев, Е. В. Кондращенко [под ред. А. И. Здорова]; Харьков. нац.  
ун-т гор. хоз-ва им. А. Н. Бекетова. – Харьков : ХНУГХ им. А. Н. Бекетова,  
2017. – 82 с.

ISBN 978-966-695-420-9

Предложен новый концептуальный подход к оперативной оценке вяжущей активности портландцемента, гидратационной активности его фазообразующих минералов и величины их гидродоступной удельной поверхности.

Разработан оригинальный методический комплекс, применение которого позволяет обеспечить необходимые и достаточные условия для контроля и стабилизации потребительских свойств выпускаемого портландцемента и изделий на его основе.

Приведенные материалы представляют интерес для специалистов, работающих в области исследования, производства и потребления портландцемента.

УДК 666.942:66.012.1  
ББК 35.41+30.607

ISBN 978-966-695-420-9

© А. П. Николаев, Е. В. Кондращенко, 2017  
© ХНУГХ им. А. Н. Бекетова, 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРТЛАНД- ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА.....	9
1.1 Химико-минералогический состав объектов исследования.....	9
1.2 Расчетный минералогический состав .....	12
1.3 Рациональный химический анализ.....	13
1.4 Микроскопический анализ.....	13
1.5 Рентгеновский фазовый анализ.....	15
1.6 Инфракрасная спектрометрия.....	22
1.7 Магнетохимический анализ.....	25
2 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ И ПОВЕДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА.....	29
2.1 Оценка тонкости помола.....	29
2.2 Определение плотности цемента .....	30
2.3 Контроль удельной поверхности цемента.....	33
2.4 Оценка гидратационной активности цемента.....	35
2.5 Методы прогнозирования физико-механических свойств портландцемента.....	40
3 РАЗРАБОТАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КАЧЕСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА.....	44
3.1 Экспресс-прогноз вяжущей активности.....	44
3.2 Определение гидродоступной удельной поверхности.....	50
3.2.1 Обоснование метода .....	50
3.2.2 Разработка методики.....	55
3.3 Дополнительные возможности предлагаемого анализа дисперсных свойств портландцемента.....	67
3.4 Оценка гидратационной активности цементных минералов.....	69
ВЫВОДЫ.....	72
СПИСОК ИСТОЧНИКОВ .....	74

## ВВЕДЕНИЕ

История существования портландцемента (далее – ПЦ) насчитывает почти 200 лет, в течение которых он был и остается одним из самых востребованных строительных материалов благодаря уникальности своих потребительских свойств [1]. Развитие и совершенствование современных представлений о природе и свойствах ПЦ связано с фундаментальными исследованиями А. А. Байкова, Н. А. Белелюбского, А. И. Бойковой, П. П. Будникова, Ю. М. Бутта, М. Т. Власовой, А. В. Волженского, А. П. Зубехина, В. К. Классена, И. В. Кравченко, Т. В. Кузнецовой, В. Курдовски, Ф. М. Ли, И. Г. Лугининой, И. Г. Малюги, Я. Малепши, О. П. Мchedлова-Петросяна, А. А. Пашенко, А. Ф. Полака, И. Ф. Пономарева, В. Б. Ратинова, П. А. Ребиндера, М. А. Саницкого, Б. Г. Скрамтаева, М. И. Стрелкова, М. М. Сычева, Х. Ф. Тейлора, В. В. Тимашева, Н. А. Торопова, А. Р. Шуляченко, Б. Э. Юдовича, В. Н. Юнга и многих других специалистов в этой области строительного материаловедения.

Последовательность и фундаментальность проведенных исследований позволила:

- изучить особенности кристаллографического строения стехиометрических цементных минералов, а также формирования на их основе фазового состава портландцементного клинкера (далее – ПЦК) в присутствии всевозможных оксидов и других соединений [2–5];
- определить влияние указанных особенностей на поведение цементных минералов и их твердых растворов при гидратации [6–9];
- создать коллоидно-кристаллизационную теорию гидратации [10];
- разработать многочисленные методы анализа состояния и поведения ПЦ;

- изучить особенности проявления его вяжущих свойств в различных условиях [2, 6];
- разработать новые разделы отраслевой науки в области цемента, такие как химия, петрография, рентгенография, магнетохимия портландцемента и др. [11–14];
- получить новые виды вяжущих материалов, в том числе и со специальными свойствами [15–17].

Основное функциональное назначение ПЦ обусловлено его способностью совместно с водой связывать различные дисперсные материалы в упрочняющийся со временем конгломерат, из которого формируют строительные изделия и конструкции с заданными свойствами.

Вяжущая способность ПЦ проявляется за счет образования и последующего структурирования гидратных соединений на основе продуктов взаимодействия его минералов с водой. В результате этих процессов в межзерновом пространстве заполнителя образуется цементный камень, когезионные и адгезионные свойства которого определяют прочность получаемого конгломерата [18].

Вяжущая способность цемента при прочих равных условиях зависит от:

- его вещественного состава;
- количественного соотношения минералов в его составе в силу различия их гидратационных свойств;
- условий формирования этих минералов, от которых зависит состояние кристаллографической упорядоченности их структуры, влияющей на гидратационную активность конечной продукции;
- дисперсности цемента, определяющей количество дефектов, создаваемых и вскрываемых при его измельчении, а также величину поверхности раздела жидкой и твердой фазы, образующейся после

затворения цемента водой, что напрямую сказывается на его гидратационной активности.

Наличие такой многофакторной зависимости подразумевает то, что для эффективного управления производством цемента необходима оперативная информация не только о вяжущей способности выпускаемой продукции, но также и о соотношении вклада каждого из выше перечисленных выше параметров в реализацию ее значения.

Проблема получения такой информации связана с:

- непростым фазовым составом ПЦ с близкими характеристическими свойствами;
- сложностью количественного определения нарушения структурного упорядочения его фазообразующих минералов, особенно на межфазных границах;
- неопределенностью между значением контролируемой удельной поверхности ПЦ и величиной площади раздела твердой и жидкой фазы, возникающей после затворения цемента водой;
- многофакторным, сложно контролируемым влиянием динамики подготовительных, промежуточных и завершающих процессов на качество конечного продукта;
- значительными объемами перерабатываемых материалов.

Для решения изложенных выше проблем в настоящей работе поставлены следующие **задачи**:

- провести анализ эффективности существующих методов контроля, используемых при производстве ПЦ с точки зрения их информативности и оперативности выполнения;
- оценить необходимость расширения и совершенствования методологической базы оперативного контроля параметров, характеризующих как состояние, так и поведение ПЦ;

– ознакомить специалистов с оригинальными разработками авторов в области оперативного определения вяжущих свойств ПЦ, площади раздела твердой и жидкой фазы, возникающей при его затворении водой, и удельной гидратационной активности цементообразующих минералов.

Авторы также считают целесообразным упорядочить термины, связанные с определением основного параметра, характеризующего качество ПЦ, которое оценивают в зависимости от достигаемой прочности стандартных цементных образцов, твердеющих при специальных условиях, изложенных в ДСТУ Б В.2.7-187:2009. «Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск» [19] и в европейском стандарте DIN EN 196-1: 2005 «Methods of testing cement-Part 1: Determination of strength» [20].

Согласно ДСТУ Б В.2.7-187:2009 прочности на сжатие через 28 суток твердения в специальных условиях стандартных образцов-балочек, изготовленных из цемента с песком, присвоен термин – *активность цемента*, а в DIN EN 196-1: 2005 – *стандартная прочность цемента*. Эти условные термины недостаточно корректны и однозначны. Так, словосочетание «прочность цемента» по определению не имеет смысла, поскольку цемент изначально представляет собой тонкоизмельченный порошок, а после взаимодействия с водой – конгломерат гидратных соединений. В отношении термина «активность цемента» можно сказать, что при его применении без дополнительного разъяснения непонятно, какую именно активность имеют в виду, так как существуют еще такие характеристики, как:

– *гидратационная активность цемента*, которая подразумевает химическую способность его минералов к взаимодействию с водой;

– *гидравлическая активность цемента*, в свою очередь характеризующая способность ПЦ к твердению под водой.

Для приведения в соответствие физического смысла контролируемого параметра и его обозначения авторы предлагают вместо терминов *«активность цемента»* или *«стандартная прочность цемента»* использовать словосочетание *«вяжущая активность цемента»*. Этот термин точнее раскрывает смысл той величины, которую получают в результате определения прочности на сжатие стандартных образцов-балочек. Такой вывод следует из того, что эти образцы изготавливают из анализируемого цемента совместно со стандартным песком и поэтому при испытаниях сравнивают не стандартную прочность цементов или непонятно какую активность, а вяжущую активность цементов, проявленную по отношению используемого заполнителя за 28 суток твердения испытываемых образцов и оцениваемую в величинах их прочности.

Предложенный термин вводится впервые и непосредственно ориентирует потребителя на то, что результат стандартных испытаний, например 42,5 МПа, – это не прочность на сжатие каких-то специально изготовленных образцов, а *вяжущая активность этого ПЦ, которую он проявил по отношению к кварцевому заполнителю в стандартных условиях и которая может в той или иной степени реализоваться в зависимости от конкретных условий изготовления и твердения изделий и конструкций на основе данного цемента.*



# 1 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

## 1.1 Химико-минералогический состав объектов исследования

Процентный химический состав сырьевых смесей для получения ПЦК в пересчете на основные оксиды колеблется в пределах: CaO (63–66), SiO<sub>2</sub> (21–25), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4–8), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2–5) %. При их обжиге в результате взаимодействия продуктов термообработки сырьевых материалов образуются основные клинкерные минералы, содержание которых может колебаться в таких пределах[21]:

- трехкальциевый силикат (алит)  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) – 45–60 %;
- двухкальциевый силикат (белит)  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) – 15–40 %;
- трехкальциевый алюминат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) – 5–15 %;
- алюмоферриты кальция  $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y$ ) – 10–20 %.

Клинкерные минералы не являются чистыми стехиометрическими соединениями, а представляют собой фазы, в которых растворены примесные оксиды [22].

**Алит** (фаза трехкальциевого силиката) – основной клинкерный минерал, определяющий скорость твердения цемента и марочную прочность изделий на его основе. При комнатной температуре  $\text{C}_3\text{S}$  имеет тригональную структуру и построен из кремнекислородных тетраэдров, связанных ионами кальция, которые находятся в октаэдрической координации.

При кристаллизации из расплава  $\text{C}_3\text{S}$  образует твёрдые растворы, захватывая в свою структуру MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO. Ионы кальция могут входить в алит сверх его стехиометрии, располагаясь в октаэдрических пустотах. Алит может существовать в виде триклинной, моноклинной или

тригональной модификации, что зависит от концентрации и ассортимента примесей.

**Белит** (фаза двухкальциевого силиката). Для белита характерен полиморфизм. Различают пять его структурных форм [22]:



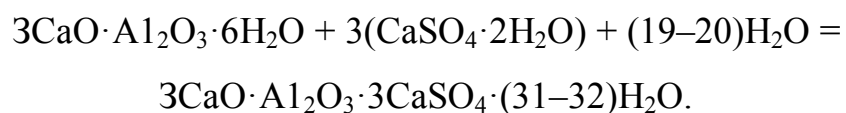
Белит в клинкере является активной  $\beta$ -формой  $\text{C}_2\text{S}$ , решетка которого слегка искажена присутствием примесных ионов.

**Трехкальцевый алюминат  $\text{C}_3\text{A}$** . Этот минерал не проявляет полиморфизма, плавится с разложением при  $1542\text{ }^{\circ}\text{C}$ , образуя  $\text{CaO}$  и расплав.  $\text{C}_3\text{A}$  имеет кубическую решетку. В промышленных клинкерах  $\text{C}_3\text{A}$  содержит  $\text{MgO}$ . В  $\text{C}_3\text{A}$  может растворяться также и  $\text{SiO}_2$ .

**Алюмоферриты кальция**. Минерал браунмиллерит ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), как показал Н. А. Торопов, представляет собой один из составов серии твердых растворов алюминатов в ферритах кальция [23]. В системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  состав твердых растворов изменяется от  $\text{C}_2\text{F}$  до  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ . Стехиометрия алюмоферритной фазы в клинкере зависит от режима его охлаждения и соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сырье, ее предельный состав определен как  $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$  [24].

По современным представлениям, в серию твердых растворов алюмоферритов входят соединения  $\text{C}_6\text{AF}_2$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  и  $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ . Образование того или иного соединения зависит от химического состава обжигаемых сырьевых смесей, условий самого обжига и наличия примесей.

Регулирование сроков схватывания портландцемента достигают введением при его помоле добавки двуводного гипса [25]. В результате химического взаимодействия трехкальцевого гидроалюмината с гипсом и водой образуется труднорастворимый гидросульфалюминат кальция (эттрингит) по следующей схеме:



В насыщенном растворе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  этtringит сначала выделяется в коллоидном тонкодисперсном состоянии и осаждаясь на поверхности частиц  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , замедляет их гидратацию продлевая сроки схватывания цемента. Таким образом, на некоторое время, пока не израсходуется весь находящийся в растворе гипс, предотвращается появление свободного гидроалюмината кальция и преждевременное загустевание цементного теста [26]. При правильной дозировке гипса он является не только регулятором сроков схватывания портландцемента, но и улучшает свойства цементного камня. Это связано с тем, что кристаллизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из пересыщенного раствора снижает его концентрацию и этtringит образуется уже в виде длинных иглоподобных кристаллов. Этtringит обуславливает раннюю прочность затвердевшего цемента. Кроме того, объем гидросульфалюмината кальция более чем в два раза превышает объем исходных продуктов реакции. Так как такое увеличение объема происходит в еще не затвердевшем цементном тесте, то оно уплотняется, что способствует повышению прочности и морозостойкости цементного камня.

Качество ПЦ в первую очередь зависит от фазового состава ПЦК, используемого при его изготовлении. По убыванию гидратационной активности соединений, входящих в состав портландцемента, их можно расположить в следующем порядке:  $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_4\text{AF} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S}$ . Гипс снижает активность взаимодействия с водой алюминатной и алюмоферритной фазы. Трехкальциевый силикат по отношению к воде проявляет большую активность, чем  $\text{C}_2\text{S}$  - около 70 %  $\text{C}_3\text{S}$  обычно вступает в реакцию за 28 суток, а весь материал – фактически за один год. Реакция  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  протекает медленнее – около 30 % обычно вступает в реакцию за 28 суток и 90 % – через год.

## 1.2 Расчетный минералогический состав

Расчет осуществляют по методу, предложенному В. А. Киндом [27]. Его сущность заключается в следующем:

- сначала по известным методикам определяют химический состав ПЦК в пересчете на основные оксиды;
- затем вычисляют возможное содержание алюмоферрита кальция отвечающего стехиометрии  $C_4AF$  на базе имеющегося  $Fe_2O_3$ ;
- далее на основе оксида алюминия, оставшегося после формирования  $C_4AF$ , рассчитывают возможное содержание трехкальциевого алюмината –  $C_3A$ ;
- после этого из оставшегося оксида кальция и диоксида кремния при полном завершении обжига формируется практически только одно соотношение между двухкальциевым –  $C_2S$  и трехкальциевым –  $C_3S$  силикатами.

В данной последовательности стехиометрический состав алюмоферритов кальция можно считать ключевым по отношению к расчету содержания всех минералов клинкера.

Расчет минералогического состава по данным химического анализа ПЦК основывается на использовании фазовых диаграмм его равновесного состояния и не учитывает способность минералов клинкера – растворять в себе другие оксиды. Кроме того, хорошо известно, что в промышленных клинкерах стехиометрический состав их алюмоферритных фаз может изменяться от  $C_6AF_2$  до  $C_6A_2F$ . В таком случае приведенный расчет минералогического состава ПЦК может быть только ориентировочным, что и определяет его достоверность.

### **1.3 Рациональный химический анализ**

Рациональный химический анализ (далее – РХА) основан на избирательном определении свободных оксидов кальция и кремния, их общего количества и содержания в силикатных фазах клинкера, а также количества оксида кальция в составе трехкальцевого алюмината. Стехиометрический состав алюмоферритной фазы и ее количество определяют расчетным путем по остаточному принципу по отношению к общему химическому составу и данным РХА клинкера. Метод РХА предусматривает определение содержания:

- в борнокислой вытяжке – связанного в силикатах оксида кальция;
- свободного оксида кальция этилово-глицератным методом;
- оксида кальция, связанного с серным ангидридом на основании определения содержания серного ангидрида в анализируемом образце;
- кремнезема, связанного в силикатах, как разницу между общим содержанием кремнезема в образце и свободной кремнекислотой;
- двухкальцевого и трехкальцевого силиката в клинкере расчетным путем [27].

Подробное применение метода РХА приведено в работе [28]. Из описания видно, что проведение РХА для определения минералогического состава клинкера – достаточно сложная процедура, требующая много времени и высокой квалификации специалистов. Данное обстоятельство объясняет, что указанный метод не нашел применения в производственных условиях.

### **1.4 Микроскопический анализ**

Этот метод основан на исследовании оптических свойств минералов с помощью поляризационного микроскопа, который позволяет увеличивать изображение образца и рассматривать его в поляризационном

свете, как при параллельном, так и при сходящемся направлении оптических лучей [27]. Метод используют для идентификации минералов клинкера путем измерения их оптических констант, установления некоторых кристаллографических особенностей строения клинкерных фаз (габитуса, спайности, трещиноватости, зональности, наличия включений, пористости и т. д.). Петрографический анализ также предусматривает определение микротвердости минералов путем измерения оттисков от вдавливания в них алмазной пирамидки.

С помощью микроскопического метода можно анализировать порошкообразные материалы в иммерсионных средах (а также специально изготовленные тонкие прозрачные пластинки-шлифы в проходящем свете) и полированные срезы клинкерных гранул – в отраженном. Также возможна комбинация приготовления прозрачно-полированных шлифов, которые позволяют анализировать один и тот же участок объекта как в проходящем, так и в отраженном свете. Для выявления минералов различных фаз клинкера в полированных шлифах применяют их травление специальными реактивами с избирательными окрашивающими свойствами. Подсчет количества минералов осуществляют линейным методом или по площади с использованием соответствующих компьютерных программ.

К основной проблеме определения фазового состава ПЦК методом петрографии можно отнести недостаточную представительность анализируемых клинкерных гранул по отношению ко всей массе обжигаемого материала. Кроме того, методы избирательного окрашивания клинкерных минералов дают не такие уже однозначные результаты.

Метод позволяет оценить условия кристаллизации клинкерных минералов и широко используется в практике текущего контроля в заводских лабораториях.

## 1.5 Рентгеновский фазовый анализ

Метод рентгенографии основан на явлении дифракции электромагнитного излучения в рентгеновском диапазоне его частот на кристаллографически упорядоченных атомах и ионах кристаллических материалов [29, 30]. В рамках такой модели кристалл выглядит как набор параллельно расположенных и равноудаленных друг от друга плоскостей, в пределах которых расположены все атомы вещества. Такого рода параллельные плоскости проходят внутри кристалла в самых различных направлениях. В данном случае поверхность кристалла можно представить как дифракционную решетку с параметрами, равными его межплоскостным расстояниям, что подтверждается наличием интерференции в отраженных монохроматических рентгеновских лучах. По параметрам дифракционной картины определяют межплоскостные расстояния анализируемых кристаллических веществ и их фазовый состав по заранее снятым рентгенограммам с известными характерными величинами межплоскостных расстояний и определенной интенсивностью соответствующих отражений.

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, определяемую положением линий и их интенсивностью [27]. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них. Поэтому определение одной фазы или смеси нескольких фаз может быть произведено путем сравнения рентгенограмм исследуемого вещества и известных материалов. Рентгенометрическое определение минералов сводится к сопоставлению результатов эксперимента со справочными данными [31, 32].

Для идентификации неизвестного вещества необходимо выделить из его порошковой рентгенограммы межплоскостные расстояния пяти или восьми наиболее интенсивных линий (в зависимости от имеющегося у

исследователя определителя), расположить их в порядке уменьшения значений и по наибольшему из них выбрать группу строк определителя для дальнейшей работы. При этом необходимо учитывать возможный разброс значений экспериментальных межплоскостных расстояний. Затем по межплоскостному расстоянию следующей по интенсивности линии находят соответствующий набор, приведенный в этой группе, и проводят систематическое определение. Указанную последовательность операций повторяют до тех пор, пока вещество не будет идентифицировано. Для установления типа фаз исследуемой системы, из общего ряда полученных значений межплоскостных расстояний выделяют ряды, характерные для каждой из фаз системы в отдельности, сопоставляя их со справочными данными [31,32]. При этом должна сохраняться пропорциональность интенсивностей соответствующих линий (табличных и анализируемых для каждой фазы). Если же пропорциональность нарушается, то это дает основание предположить возможность наложения линий различных фаз, что случается довольно часто. На величину интенсивности влияют также статистические флуктуации, вызванные крупными кристаллитами, текстура образца, дрейф аппарата и счетчика, абсорбционный фактор. Вопрос о влиянии того или иного фактора решается в каждом отдельном случае. Процедура фазового анализа считается законченной, если неидентифицированными остаются не более 2–3 линий.

Пробы для анализа готовят в виде таблеток из спрессованных порошков или сплавляют.

Рентгенографический анализ позволяет проводить как качественный, так и количественный фазовый анализ сложных по своему составу материалов, а также определять строение кристаллических решеток индивидуальных соединений. Как метод фазового анализа он особенно полезен при исследовании твердых растворов, явлений полиморфизма, процессов распада и синтеза новых кристаллических соединений.



Наиболее распространенным методом количественного фазового анализа является метод внутреннего стандарта. Он состоит в том, что к исследуемому материалу добавляют известное количество эталонного вещества, по отношению к которому и строят градуировочные графики на основе чистых синтетических минералов ПЦК. В качестве эталонного вещества, как правило, используют флюорит ( $\text{CaF}_2$ ), так как его основная аналитическая линия (d) равняется  $3,16 \text{ \AA}$  и расположена рядом с аналитическими линиями минералов клинкера. Минимальное количество фазы, которое может быть определено с помощью рентгеновского метода, определяется размерами кристаллов, степенью их дефектности, постоянством фона рентгенограммы и многими другими причинами.

Рентгенография надежно идентифицирует отдельные минералы клинкера, но при анализе клинкерного конгломерата происходит наложение друг на друга их спектральных аналитических линий, что создает трудности при количественном определении его минералогического состава [33]. Для решения этой проблемы используют получивший признание метод Ритвельда, в основе которого лежит расчет и последующая корреляция рентгеновского спектра принятой модельной системы для анализируемого клинкера по отношению к форме профилей дифракционных линий его рабочей рентгенограммы [34–36]. Расчет производят для предварительно заданного качественного минералогического состава исследуемого материала, установленного на основании результатов его оптического и электронно-микроскопического анализа, а также литературных данных. Корреляция сводится к последовательному подбору количественного состава минералов выбранной расчетной модели и вариации параметров их кристаллической решетки, которые в конечном итоге приводят к удовлетворительному совпадению по форме профилей дифракционных линий расчетной и рабочей рентгенограммы анализируемого образца. Переменные величины

уточняют в определенной последовательности, которая определяет стратегию полнопрофильного анализа исследуемых материалов. Для этой цели используют широко распространенные компьютерные программы, такие как Fullprof, GSAS, RIETAN, MAUD и др., ссылки на которые можно найти в учебном пособии [37].

Метод Ритвельда фактически сводится к «подгонке» расчетной дифрактограммы к ее рабочему аналогу путем вариации количественных и структурных параметров выбранного модельного набора клинкерных минералов. По сути, происходит «замена» реального образца определенным набором клинкерных мономинералов с измененными кристаллографическими характеристиками по отношению к их исходным данным. В работе [38] показано, что неучтенные факторы в такой «замене» могут приводить к изменению достоверности результатов анализа. В тоже время она позволяет моделировать количественный фазовый состав анализируемого клинкера, уточнять состояние структуры его образующих минералов, положение атомов в элементарной ячейке, размеры зерен и микродеформаций (изотропных и анизотропных), энергию дефектов упаковки и т. д. [39]. Однако и в этом случае эффективность использования всех результатов, полученных с помощью данного метода по отношению к оценке вяжущих свойств самого ПЦК может быть недостаточной. Например, информация об уточненном минералогическом составе клинкера позволяет целенаправленно прогнозировать его гидратационную активность, исходя из накопленного многолетнего опыта. В то же время все не так просто по отношению к оценке вяжущих свойств анализируемого ПЦК в зависимости от получаемой информации о многофакторных нарушениях кристаллической структуры его минералов, учитывая неоднозначность этой зависимости.

В описании патента [40] приводят данные, характеризующие достоверность определения количественного состава ПЦК с использованием метода Ритвельда, а именно:

- содержание алита варьирует от 60 до 70 масс. %, максимальная погрешность определения этой фазы – от 1 до 2 масс. %, относительная погрешность колеблется от 1 до 3 %;

- содержание алюмоферрита может варьировать от 10 до 17 масс. %, максимальная погрешность определения этой фазы – около 1 масс. %, относительная погрешность – от 4 до 7 %;

- содержание белита – от 12 до 18 масс. %, максимальная погрешность определения этой фазы – от 0,2 до 1 масс. %, относительная погрешность – от 1 до 8 %;

- содержание трехкальциевого алюмината – от 3 до 6 %, максимальная погрешность определения этой фазы – от 0,02 до 0,4 %, относительная погрешность – от 0,3 до 9 %;

- содержание периклаза – от 2 до 3 масс. %, максимальная погрешность определения этой фазы – от 0,2 до 1 масс. %, относительная погрешность может достигать от 7 до 40 %.

В работе [41] приведены материалы специальных исследований сопоставимости результатов различных методов определения фазового состава клинкера. Основные данные этих исследований отображены в таблицах 11–14.

Таблица 11 – Химический состав клинкеров различных производителей

№ п/п	Клинкер	п.п.п. %	Содержание оксидов, %							
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
1	Искитимский	0,31	21,28	5,67	4,72	65,67	1,34	0,34	0,67	0,20
2	Топкинский	0,42	21,16	5,36	4,00	64,50	1,56	0,34	0,69	н. о.
3	Ангарский	0,40	20,90	5,43	3,92	61,59	4,80	0,30	0,60	0,70
4	Китайский	0,18	21,48	5,95	2,92	65,67	2,53	0,31	0,56	0,48
5	Корейский	0,60	21,04	5,15	3,53	63,76	4,65	0,32	0,63	0,35
6	Японский	1,82	20,80	6,52	4,05	63,92	1,16	0,35	0,70	0,28

Таблица 12 – Фазовый состав и микроструктура клинкеров по данным петрографического анализа

№ п/п	Клинкер	Доля алита, %	Доля белита, %	Доля промежуточной фазы, %	Доля пор, %	Размер зерен алита, мкм	Размер зерен белита, мкм
1	Искитимский	66,0	19,9	13,8	22,0	26,5	11,0
2	Топкинский	68,0	16,0	15,8	48,2	19,7	12,9
3	Ангарский	66,0	17,4	13,2	31,3	25,6	10,0
4	Китайский	63,9	19,6	14,6	32,0	23,2	8,6
5	Корейский	64,3	19,8	15,5	33,7	24,8	10,0
6	Японский	65,2	17,8	15,8	28,0	23,4	11,8

Таблица 13 – Фазовый состав клинкеров, расчетный и определенный методом химического фазового анализа

№	Клинкер	КН	Содержание фаз, %								
			Расчетное					Экспериментальное			
			C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaO <sub>св</sub>	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	АФСФ*
1	Искитимский	0,91	59	16,0	7,3	14,0	0,15	69,2	6,3	5,1	17,8
2	Топкинский	0,92	61	14,5	7,4	12,3	0,52	72,2	5,6	5,7	15,5
3	Ангарский	0,87	48	23,0	8,0	12,0	0,46	55,0	16,0	6,7	14,6
4	Китайский	0,90	57	18,0	10,8	9,0	0,82	60,0	13,2	9,5	12,0
5	Корейский	0,91	56	16,0	7,9	10,7	0,67	63,5	9,3	5,3	13,2
6	Японский	0,88	51	21,0	10,6	12,5	0,53	68,2	7,2	7,5	14,2

Примечание \* – алюмоферритно-стекловидная фаза

Таблица 14 – Результаты рентгенографического определения фазового состава клинкеров

Межплоскостные расстояния, нм	Топкинский	Искитимский	Ангарский	Корейский	Китайский	Японский	Предполагаемая фаза
0,162	30	30	25	30	25	25	Алит
0,176	38	40	32	45	40	35	Алит
0,192	28	—	—	30	30	30	Ал.ф.фаза
0,210	—	—	35	35	27	—	Периклаз
0,218	50	50	60	50	43	45	Алит
0,232	30	40	30	25	32	30	Алит
0,260	90	65	75	90	80	60	Алит
0,264	30	—	45	43	40	—	Ал.ф.фаза
0,269	45	—	40	-	40	45	C <sub>3</sub> A
0,274	68	48	60	68	65	65	Алит
0,277	80	60	68	90	80	65	Алит
0,287	35	50	35	—	45	—	Белит
0,302	70	70	50	80	70	60	Алит

На основании приведенных результатов авторы делают вывод, что между показателями содержания одних и тех же минералов, при их определении с помощью различных методов существуют значительные расхождения, а именно:

- между показателями при определении содержания  $C_3S$  расчетным и экспериментальным, химическим и петрографическим методами, хотя расхождение между данными экспериментальных методов невелики;

- количество  $C_2S$ , определенное с помощью химического метода, значительно меньше расчетного, а при определении петрографическим методом близко к расчетной величине, но суммарное содержание  $C_3S$  и  $C_2S$  значительно превышает возможное значение при имеющихся количествах  $SiO_2$  в анализируемых клинкерах;

- количество  $C_3A$  удается определить экспериментально только с помощью метода химического фазового анализа, получаемые при этом показатели значительно меньше, чем расчетные данные. Метод петрографического анализа позволяет оценить только общее содержание промежуточной фазы, и как было показано выше, с большой погрешностью;

- состав железосодержащей фазы, её количество и степень закристаллизованности не определяется ни одним из использованных методов;

- на рентгенограммах некоторых клинкеров нет рефлексов ни трехкальциевого алюмината, ни алюмоферритов;

- клинкерные фазы, изменение состава и содержание которых может значительно влиять на свойства цементов, оказываются условно определяемыми.

Приведенные результаты применения основных методов контроля фазового состава ПЦК, от которого, в первую очередь, зависит поведение ПЦ при его взаимодействии с водой, показали проблематичность их

использования для организации оперативного контроля текущего состояния цементной продукции.

## 1.6 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия (далее – ИКС) базируется на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом в области инфракрасной части спектра частот электромагнитных колебаний [42–45]. В данной области находятся частоты валентных колебаний молекул и групп атомов многих минералов и химических соединений.

Различные молекулы, содержащие одну и ту же атомную группировку, создают в ИК-спектре полосы поглощения в области одной и той же характеристической частоты. Характеристические частоты позволяют по спектру установить группы атомов в молекуле и тем самым определить качественный состав вещества и строение молекулы. Например, полосы в области  $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  могут быть приписаны только О-Н или N-H-связям, полосы в области  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  – связи C-H, появление полосы в области  $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  характерно для  $\text{NH}_2$ -группы, связь C=C характеризуется частотой  $1650\text{ см}^{-1}$ , связь C≡C – частотой  $2100\text{ см}^{-1}$ .

К настоящему времени изучены и систематизированы инфракрасные спектры более чем 20 000 соединений, что существенно облегчает практическое проведение анализа.

Для окончательных выводов обычно требуется более тщательный анализ спектра. Иногда задача качественного анализа может быть решена путем простого сопоставления спектра известного соединения и анализируемого вещества.

Как правило, ИК-спектрометры работают по двулучевой схеме с дифференциальным сравнением тепловой энергии части инфракрасного

излучения, проходящего через исследуемый образец, и части, которая проходит через эталонную пробу. При этом спектрометры работают таким образом, что происходит непрерывное последовательное сравнение интенсивности прошедшего через образец и эталон ИК-излучения на всех его зондирующих частотах. В результате прибор записывает спектрограмму с полосами поглощения, последовательность которых индивидуальна для каждого минерала. ИК-спектры часто называют «отпечатками пальцев минералов».

Подготовку твердых образцов для регистрации их инфракрасных спектров осуществляют двумя способами [42]:

1. Суспензионный метод основан на растирании образца до мелкодисперсного состояния (размер частиц 2–7 мкм) и приготовлении суспензии в иммерсионной жидкости с близким к образцу показателем преломления. При этом в качестве матрицы обычно используют вазелиновые, фторированные или хлорированные масла. Полученная полупрозрачная паста наносится с помощью шпателя на окно из оптического материала в виде тонкой равномерной пленки.

Наиболее часто в экспертной практике в качестве иммерсионной жидкости используется вазелиновое масло. Спектр вазелинового масла имеет полосы поглощения в областях 2900, 1460, 1380 и 725  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы накладываются на полосы поглощения образца, компенсировать их можно или с помощью кюветы сравнения, или путем вычитания спектра вазелинового масла из суммарного спектра. На практике перфторуглеродное масло используют при исследовании веществ в области 4000–1500  $\text{см}^{-1}$ , вазелиновое масло – для исследования в области 1500–400  $\text{см}^{-1}$ .

2. Прессование таблеток с галогенидами щелочных металлов – основной и наиболее универсальный способ пробоподготовки. Он заключается в тщательном перемешивании в агатовой ступке

тонкоизмельченного образца с порошком KBr классификации «осч» и последующем прессовании смеси в пресс-форме, в результате чего образуется прозрачная или полупрозрачная таблетка. Для получения качественных спектров степень диспергирования вещества должна достигать размера частиц 2–7 мкм (сопоставимо с длиной волны инфракрасного излучения).

Иногда для облегчения растирания добавляют несколько капель перегнанного растворителя (четырёххлористого углерода или гексана), который испаряется при последующем растирании. Наилучшие результаты дает вакуумирование пресс-формы, что позволяет избавиться от включений воздуха в таблетке. В таблетках можно использовать бромид калия для спектрального анализа или квалификации не ниже «хч», но предварительно высушив его от воды. Сушку бромида калия следует проводить при температуре приблизительно 600 °С в течение не менее шести часов и хранить его в эксикаторе с осушителем. Проводить такую тщательную подготовку необходимо, так как в противном случае получаемый спектр будет иметь широкие полосы поглощения адсорбированной воды в областях 3450 и 1630 см<sup>-1</sup>.

ИК-спектры цемента представлены суперпозицией спектров всех его минералов, что затрудняет их количественное разрешение.

При ИК-анализе цемента для описания поглощения интенсивности инфракрасного излучения при его прохождении через исследуемый образец используют модель Ламберта – Бугера – Бера [42], описываемую следующим уравнением:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd}, \quad (1.1)$$

где  $I$  и  $I_0$  – интенсивности прошедшего и падающего инфракрасного излучения, соответственно;  $\varepsilon$  – экстинция или коэффициент молярного поглощения данного вещества;  $c$  – его концентрация в исследуемом растворе;  $d$  – толщина поглощающего слоя.



Данная модель изначально разработана для исследования истинных растворов, чему не соответствует анализируемая проба цементного порошка, запрессованная в бромистый калий или помещенная в специальное минеральное масло, применяемое для пробоподготовки. Такое несоответствие способно привести к значительной погрешности при осуществлении количественной интерпретации цементных ИК-спектров.

### **1.7 Магнетохимический анализ**

Данный метод основан на существующей зависимости между химическими, структурными и магнитными свойствами материалов [46–49].

Наличие антиферромагнитной структуры у железосодержащих фаз продуктов обжига цементных материалов позволяет рассчитывать на возможность их селективного анализа в исследуемых конгломератах, без экранирующих помех остальных минералов клинкера, относящихся к слабым диамагнетикам. Для анализа используют ядерную гамма-резонансную и электронно-парамагнитную спектрометрию, а также непосредственное измерение магнитной восприимчивости анализируемого материала, приведенную к единице  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в его составе [50–55].

Известно, что образование алюмоферритов кальция происходит путем последовательного замещения ионов железа в структуре двухкальциевого феррита на диамагнитные ионы алюминия [14, 54]. Магнитные свойства двухкальциевого феррита определяются суперпозицией его магнитных подрешеток, имеющих противоположную ориентацию своих магнитных моментов. В таком случае при замещении ионов железа диамагнитными ионами алюминия будет изменяться результирующий магнитный момент получаемого алюмоферрита, и тем больше, чем выше степень его диамагнитного разбавления. При этом значение удельной

магнитной восприимчивости алюмоферритов должно возрастать по мере такого разбавления в следующей последовательности их твердых растворов:



В работе [15] описаны условия синтеза ферритов и алюмоферритов кальция в приведенной выше стехиометрической последовательности. На рисунке 1.1 показано полученное изменение магнитных свойств данных соединений в зависимости от их стехиометрического состава.

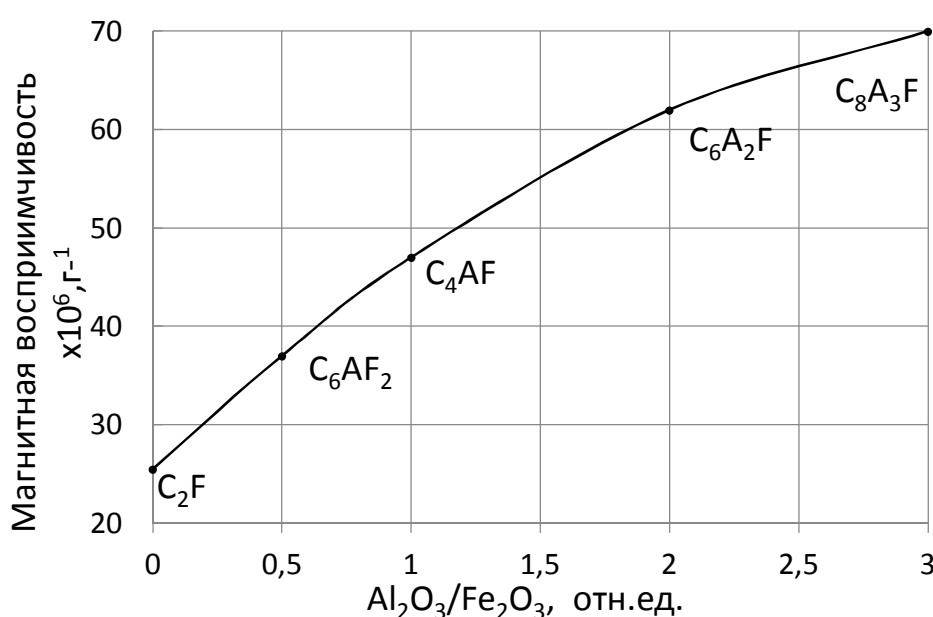


Рисунок 1.1 – Изменение удельной магнитной восприимчивости алюмоферритов кальция в зависимости от соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  в их составе

На рисунке 1.2 показано изменение рентгенографических параметров полученных твердых растворов в зависимости от их состава.

Из приведенных рисунков понятно, что при замещении ионов железа ионами алюминия в структуре двухкальциевого феррита происходит монотонное изменение магнитных и структурных параметров синтезированных железосодержащих соединений.

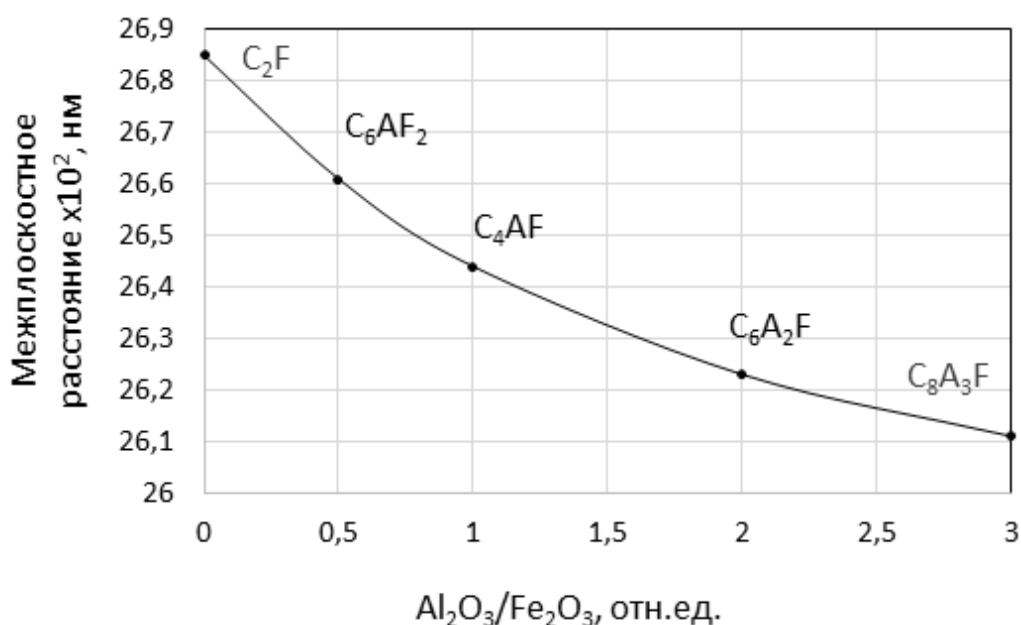


Рисунок 1.2 – Изменение параметров кристаллической решетки алюмоферритов кальция в зависимости от соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  в их составе

Сущность определения минералогического состава ПЦК с использованием метода измерения магнитной восприимчивости сводится к следующему:

- измеряют величину его удельной магнитной восприимчивости;
- по ее значению устанавливают стехиометрический состав железосодержащей фазы исследуемой пробы, используя ранее установленную зависимость между величиной магнитной восприимчивости алюмоферритных соединений и их составом (рис. 1);
- рассчитывают фазовый состав клинкера по методу Кинда [27], принимая во внимание уточненный стехиометрический состав его алюмоферритной фазы.

Методика практически не распространена, хотя достаточно проста в аппаратном исполнении. Сам анализ сводится к двукратному взвешиванию одной и той же пробы измельченного клинкера: первый раз при обычных условиях, а второй – после создания в зоне размещения

образца магнитного поля определенной напряженности. Для измерения магнитной восприимчивости используют методы Фарадея или Гуи, которые имеют многочисленные модификации [49], их принципиальные схемы показаны на рисунке 1.3.

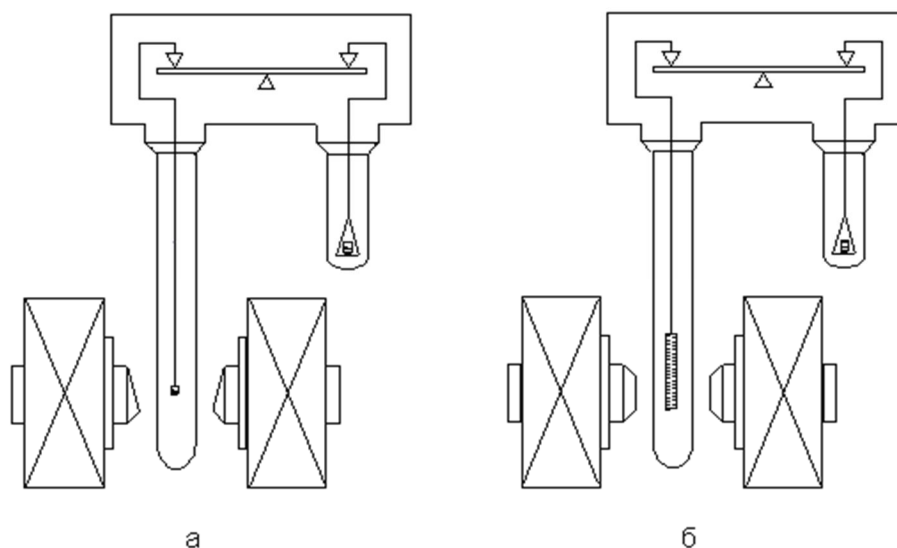


Рисунок 1.3 –Схема магнитных весов: а – Фарадея, б – Гуи

Оба рассматриваемых метода имеют свои преимущества и недостатки. При использовании метода Гуи необходимо менее сложное оборудование, а поскольку применяемый в данном методе образец имеет достаточно большую массу (1–10 г), то для определения сил, действующих на него со стороны магнитного поля, можно использовать аналитические весы. Этим методом можно измерять магнитную восприимчивость в растворах. Однако большая масса образца приводит к проявлению недостатков данного метода: образец при необходимости не очень просто термостатировать, а при исследовании порошкообразных веществ возникают ошибки, связанные с неоднородностью их упаковки. Большим преимуществом метода Фарадея является то, что для него необходимо небольшое количество исследуемого вещества (на два-три порядка меньше, чем для метода Гуи). Образец легче термостатировать. Можно

изучать анизотропию монокристаллов, магнетики любого типа, в том числе ферро-, ферри- и антиферромагнетики. Исключены ошибки, связанные с упаковкой образца. Однако малые образцы хуже защищены от воздействия окружающей среды, создают практически неразрешимые трудности при изучении растворов, а меньшая на два-три порядка сила  $F$  требует использования чрезвычайно чувствительных приборов для её регистрации, что усложняет установку. Учитывая изложенное, можно констатировать, что в зависимости от решаемых задач методы Фарадея и Гуи могут быть использованы с одинаковым успехом и хорошо дополняют друг друга.

## **2 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ И ПОВЕДЕНИЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

### **2.1 Оценка тонкости помола**

Для определения тонкости помола цементных сырьевых материалов и готовой продукции их подвергают ситовому анализу. Тонкость помола – это характеристика размера частиц материала на стадии тонкого измельчения [56].

Для анализа используют стандартные сита с квадратными отверстиями. Качество помола в основном определяют по остаткам на ситах 80 и 200 мкм. Для более глубокого анализа рассчитывают массовые доли остатков анализируемой пробы на стандартном наборе сит.

Роль отдельных фракций цемента в формировании прочности цементного камня, по мнению Б. Э. Юдовича [58], следующая:

- частицы 0–5 мкм способствуют росту прочности в первые 24 ч твердения;
- 7–30 мкм – основная фракция, определяющая качество цемента в

целом;

- фракция 30–60 мкм способствует росту прочности после 28-суточного твердения;

- частицы 60–200 мкм и более – гидратируют в течение длительного времени, уплотняя цементный камень. Причина высокой гидратационной активности тонких фракций связана с их развитой удельной поверхностью. Однако прочность цементного камня, полученного из такой тонкой фракции, не является самой высокой.

Цементный камень, получаемый из фракций соответственно 5–10, 10–20, 20–60 мкм (или других диапазонов), твердеет медленнее, чем из фракции 0–5 мкм, но в поздние сроки достигает большей прочности. При этом чем грубее фракция, тем медленнее твердеет цементный камень и тем позднее он достигает высокой прочности.

Ситовой анализ относительно прост, но недостаточно точен, так как не дает представление об истинном размере зерен вследствие их неправильной геометрической формы. Результаты ситового анализа базируются не на среднем, а на наименьшем размере зерен. Для более точного определения гранулометрического состава цемента используют седиментационный анализ и метод лазерной дифракции [27, 57].

## 2.2 Определение плотности цемента

Плотность ПЦ – один из основных параметров состояния цементного материала. Истинную плотность цемента определяют по формуле:

$$P = m/v, \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса;  $v$  – объем цемента без учёта его межзернового пространства.

Цемент перед испытаниями предварительно высушивают при температуре 105–110 °С в течение двух часов и охлаждают в эксикаторе.

Массу ПЦ определяют путем взвешивания, а объем цементного порошка – с помощью колбы (пикнометра) Ле-Шателье (рис. 2.1), в которой в качестве рабочей жидкости используют специально подготовленный керосин [27]. После этого пробу цемента и пикнометр с жидкостью термостатируют при температуре градуировки прибора.

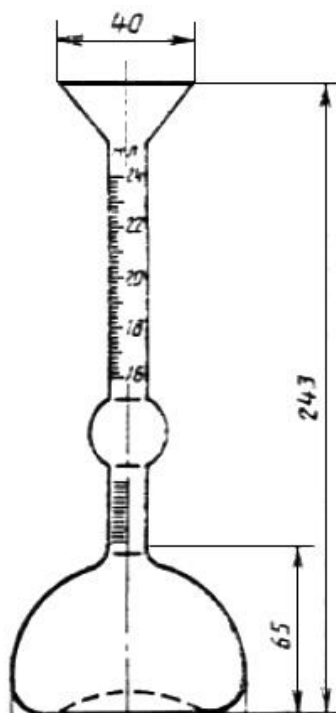


Рисунок 2.1 – Колба Ле-Шателье (размеры приведены в мм)

Пикнометрическая жидкость должна быть химически инертной по отношению к анализируемому материалу и хорошо его смачивать, обладать стабильной плотностью, минимальными значениями упругости своих паров и малым поверхностным натяжением. Обеспечение этих требований способствует увеличению точности измерения пикнометрической плотности. Рассматриваемый способ имеет большой недостаток, который заключается в том, что «...плотность частичек порошка, как правило, меньше плотности материала, из которого состоит порошок» [59], что объясняется наличием внутренних пустот в самом материале.

Твердое капиллярно-пористое тело состоит из твердой, газообразной и жидкой фазы. Жидкую фазу удаляют путем высушивания, а газообразную – по установившимся правилам, путем измельчения в порошок, считая, что в мельчайших частичках порошка поры, трещины и другие полости отсутствуют. Однако, как показала практика, удалить газообразную фазу из мельчайших частичек не удастся. По теории тонкого измельчения строительных материалов [60] известно, что:

- в процессе измельчения частицы материала разрушаются после многократных, почти предельных напряжений; такие воздействия вызывают развитие старых и образование новых дефектов в его структуре, вследствие этого по мере уменьшения размеров частиц их плотность уменьшается;

- частицы в поверхностных слоях при измельчении аморфизируются, что сопровождается увеличением их объема и возникновением внутренних напряжений; плотность при этом тоже снижается;

- в процессе измельчения путем очень плотного слипания мельчайших частичек образуются агрегаты, а пустоты между ними заполняются еще более мелким материалом. В результате такой упаковки большая часть внутренней поверхности агрегатов становится недоступной для адсорбции молекул жидкости. Как большинство методов дисперсионного анализа (кроме рентгеновских) эти агрегаты воспринимаются как отдельные частицы соответственно большей крупности, что также приводит к снижению величины плотности материала, определяемой с помощью пикнометра по стандартной методике.

Для повышения точности определения применяют вакуумные пикнометры, позволяющие вакуумировать находящиеся в них порошки и жидкости. Пикнометрическую плотность следует измерять в каждой



партии порошка, так как изменение технологических режимов получения и длительное хранение порошков могут привести к существенному изменению самой плотности.

Время необходимой подготовки исследуемого материала и прибора занимает не менее четырех часов, что замедляет оперативность получения результатов анализа.

### **2.3 Контроль удельной поверхности цемента**

Удельную поверхность определяют с помощью метода Козени-Кармена – по воздухопроницаемости уплотненного слоя цементного порошка [27, 61].

Межзерновое пространство такой пробы моделируют как развитую сеть последовательно-параллельных капилляров, стенки которых образованы поверхностью анализируемого цемента. В зависимости от дисперсности порошка меняется площадь сечения и длина указанных капилляров, что приводит к изменению оказываемого ими сопротивления фильтрации просасываемому воздуху.

Газопроницаемость слоя порошка определяют по продолжительности фильтрации через него заданного объема воздуха при фиксированном разряжении в рабочей части прибора. В цементной промышленности удельную поверхность определяют на приборе ПСХ, либо Блейна, согласно ДСТУ EN 196-6:2007 [62]. При их использовании просасывание воздуха через исследуемый образец происходит при атмосферном давлении.

Исходя из теории методов, основанных на воздухопроницаемости [27], расчет величины удельной поверхности порошков осуществляют по формуле:

$$S = K/\rho \cdot [m^3/(1 - m)^2]^{1/2} \cdot [1/\eta]^{1/2} \cdot \tau^{1/2}, \quad (2.2)$$

где  $S$  – удельная поверхность частиц порошка,  $\text{см}^2/\text{г}$ ;  $K$  – постоянная прибора согласно его паспорта  $\text{г/пуаз}^{1/2} \text{ с}^{1/2}$ ;  $m$  – коэффициент пористости пробы в измерительной ячейке, отн. ед.;  $\rho$  – плотность анализируемого материала,  $\text{г/см}^3$ ;  $\eta$  – вязкость воздуха при температуре опыта (табличные данные), пуаз;  $\tau$  – время фильтрации воздуха через измерительную ячейку, с;  $m$  – масса материала, анализируемой пробы, г.

Величину коэффициента пористости анализируемой пробы определяют по формуле:

$$m = (\rho \cdot V - M) / \rho \cdot V, \quad (2.3)$$

где  $V$  – рабочий объем измерительной ячейки,  $\text{см}^3$ .

Принятая методика определения удельной поверхности ПЦ предусматривает оценку его плотности, которая, в свою очередь, приводит к необходимости измерять объем частиц анализируемого материала. Как уже отмечалось в разделе 2.2, данное измерение осуществляют с помощью пикнометра Ле-Шателье, в качестве пикнометрической жидкости используя керосин.

У авторов нет сведений о специальных исследованиях относительно того, насколько точно величина удельной поверхности, полученная при таких условиях, может характеризовать поверхность, доступную для воды затворения ПЦ. Данное обстоятельство ставит под сомнение корректность применения результатов измерения удельной поверхности с помощью используемых методов для сопоставления гидратационной активности исследуемого цемента, которая напрямую зависит от величины площади раздела жидкой и твердой фазы, образующейся после его смачивания водой.

Следует отметить, что применение метода воздухопроницаемости более показательно по отношению к оценке эффективности работы помольного оборудования.

## 2.4 Оценка гидратационной активности цемента

Под гидратационной активностью портландцемента подразумевают способность его минералов к взаимодействию с водой. Она зависит от химико-минералогического состава цементных минералов, дефектов их строения, наличия примесных ионов и дисперсности.

Между содержанием примесных ионов, полиморфизмом, дефектами и гидратационной способностью ПЦ существует сложная взаимосвязь, зависящая от многих переменных величин, к которым следует отнести такие как: концентрация и типы дефектов, распределение частиц по размерам, особенности текстуры исследуемого материала, а именно, размеры кристаллов, их морфологию, механические напряжения и наличие микротрещин. Как правило, совместное влияние этих факторов сложное и зачастую противоречиво. Исследования с помощью метода электронной микроскопии показали, что реакция гидратации начинается на границах зерен и в точках выхода винтовых дислокаций, концентрация которых сильно возрастает при наличии примесных ионов [63].

Гидратационную активность, в основном, оценивают по степени гидратации ПЦ в процессе его взаимодействия с водой.

Степень гидратации цемента может быть определена посредством измерения количества:

- $\text{Ca(OH)}_2$  в цементном тесте,
- тепла, выделяющегося в процессе экзотермических реакций гидратации цемента, поскольку его количество, выделяемое химической системой за единицу времени, пропорционально скорости химической реакции [64];
- химически связанной воды [65],
- негидратированного цемента (с помощью рентгеновского фазового анализа) [66];

- прочности цементного камня;
- изменения размеров частиц при гидратации [67].

Данные, полученные с помощью калориметрии и рентгеновского фазового анализа, хорошо коррелируют между собой и свидетельствуют о неравномерности протекания гидратации во времени твердения цемента. Основываясь на этих данных, кинетическую кривую гидратации портландцемента (или  $C_3S$ ) разбивают на пять участков: I – начальное взаимодействие с водой (начальный период); II – индукционный период, III – период ускорения, IV – период замедления, V – период медленного взаимодействия [11].

К прямому определению количества связанной воды можно отнести способ, который заключается в прекращении гидратации взаимодействующей цементно-водной системы путем ее промывания ацетоном, с последующим термогравиметрическим (TG) и дифференциально термическим (ДТА) анализом прогидратировавшей части получившегося остатка.

В работе [68] приведен оригинальный способ оценки количества воды, принимающей участие в гидратации ПЦ, заключающийся в контроле изменения плотности водно-спиртового раствора, в который помещают анализируемый материал. При этом изменение плотности данного раствора связывают с уменьшением содержания в нем воды за счет гидратации цемента.

К недостаткам прямых методов определения степени гидратации можно отнести отсутствие контроля в отношении ее завершенности и значительную длительность продолжительность всего анализа.

Более подробно необходимо остановиться на бесконтактном магнетохимическом методе контроля гидратации алюмоферритной фазы ПЦК, описанной в работе [14]. Метод основан на измерении магнитных свойств гидратирующего цемента.

При взаимодействии алюмоферритов кальция с водой образуются гидроалюмоферриты кальция различного состава. На базе алюмоферритной фазы портландцемента в процессе ее гидратации также образуются гидросульфоалюмоферриты, а при наличии хлоридов – гидрохлоралюмоферриты кальция. Эти гидратные новообразования обладают другой структурой по отношению к исходным алюмоферритам кальция [69]. Следовательно, можно ожидать изменение магнитных параметров гидратирующей системы непосредственно в процессе образования цементного камня. Данный вывод следует из наличия связи между магнитными, структурными и химическими свойствами материалов [49]. В этом случае появляется возможность селективного анализа гидратации алюмоферритной фазы в составе портландцемента путем осуществления магнетохимического наблюдения за изменением параметров магнитной структуры алюмоферритных подрешеток железосодержащих фаз ПЦК при их переходе в другое кристаллографическое состояние.

Для подтверждения сказанного в рамках выполнения работы [14] была изготовлена проба портландцемента лабораторного помола на основе ПЦК и гипсового камня в соотношении 96 и 4 % соответственно. Измельчение цемента осуществляли в агатовой ступке до полного его прохода через сито с размерами ячейки 80 мкм. Затворяли пробы с равными водоцементными отношениями ( $V/C = 0,30$ ) как для бездобавочного цемента, так и с добавкой ускорителя гидратации. Процесс смешивания цемента с водой осуществляли без контакта цементной пасты с ферромагнитными материалами.

Пробы цементных паст сразу после перемешивания поместили в герметичные стеклянные ампулы и осуществляли периодическое измерение их магнитной восприимчивости в течение 15 суток. Время между началом смешивания цемента с водой и первым измерением

составило около пяти минут. Параллельно были проведены физико-механические испытания соответствующих проб путем периодического измерения микротвердости образующегося цементного камня. Твердение проб осуществляли при 100 % влажности в закрытом пространстве с гидрозатвором. Результаты эксперимента приведены на рисунке 2.2.

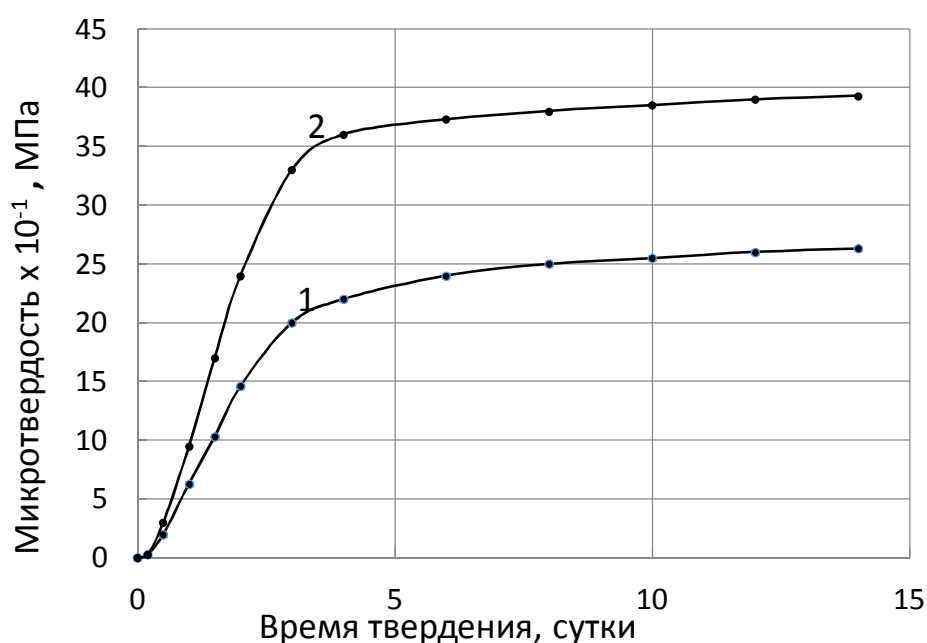


Рисунок 2.2 – Динамика изменения микротвердости цементного камня при гидратации модельных цементов:

1 – бездобавочный цемент, 2 – с добавкой ускорителя гидратации

Перед измерением магнитной восприимчивости цементных паст предварительно определяли магнитную восприимчивость ПЦ и воды затворения в исходном состоянии. При этом учитывали реакцию на магнитное поле пустой ампулы-держателя образца. Все магнетохимические измерения осуществляли при напряженности магнитного поля  $H = 1,0$  кЭ.

Анализ результатов измерения магнитных параметров цементных паст спустя пять минут после начала затворения показал, что для магнитной восприимчивости системы «цемент–вода» нарушено правило

аддитивности их исходных магнитных параметров с учетом количественного соотношения ее компонентов. Данное обстоятельство свидетельствует, что гидратация алюмоферритной фазы начинается сразу – с момента смешивания цемента и воды. Разница между экспериментальными значениями магнитной восприимчивости исходного цемента после пяти минут его перемешивания с водой и укладки в ампулу составила около 10 % по отношению к первоначальному значению. В течение последующих двух недель величина магнитной восприимчивости твердеющих образцов в пересчете на содержание цемента дополнительно возросла еще на 11 %, что в сумме составило увеличение на 21 %. Результаты эксперимента приведены на рисунке 2.3.

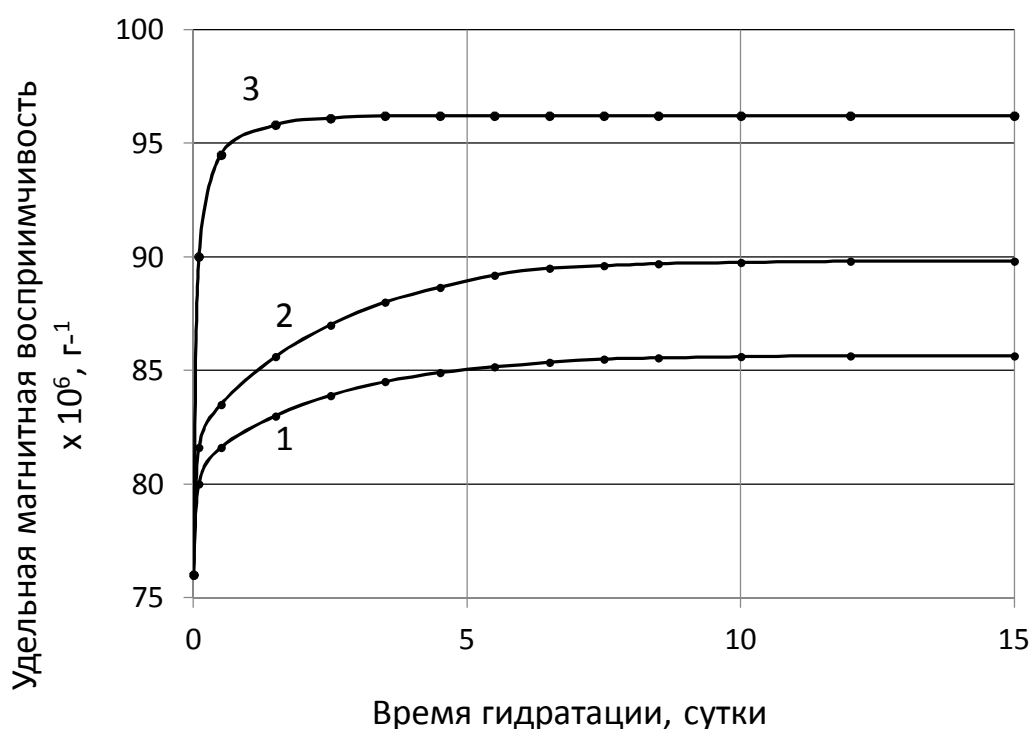


Рисунок 2.3 – Динамика изменения магнитных параметров алюмоферритной фазы гидратирующей в составе портландцемента:  
1 – бездобавочный цемент; 2 – с ускоряющей добавкой; 3 – бездобавочный цемент, твердеющий при 60 °C

Пробу цементного теста без ускоряющей добавки изначально

готовили в двух ампулах. Вторую – сразу же поместили в водяную баню с температурой около 60 °С. Спустя 12 ч экспозиции было отмечено увеличение магнитной восприимчивости гидратирующего цемента на 26 % по отношению к его исходному значению. Дополнительное выдерживание анализируемого материала при тех же условиях показало, что дальнейшего увеличения магнитной восприимчивости не происходило. Последующие измерения в течение двух недель при естественных условиях также не показали изменений контролируемого параметра для данной пробы.

Возрастание магнитной восприимчивости твердеющего цементного теста позволяет предполагать, что при превращении алюмоферритов кальция в их гидроалюмоферриты происходит изменение баланса магнитных подрешеток ионов железа по такому же принципу, как и при диамагнитном разбавлении двухкальциевого феррита ионами алюминия в процессе обжига клинкера.

Приведенный материал свидетельствует о возможности непосредственно контролировать гидратацию алюмоферритной фазы ПЦ, динамика которой может служить косвенной характеристикой гидратационной активности самого цемента.

## **2.5 Методы прогнозирования физико-механических свойств портландцемента**

*Физико-механический метод при ускоренном твердении* основывается на ускорении твердения стандартных цементных образцов с помощью их прогрева в пропарочной камере по установленному режиму, с последующим испытанием затвердевших образцов по стандартной методике.

Согласно п. 2.3 ГОСТа 310.4-81 [70], определение прочности цемента при пропаривании образцов-балочек в закрытых формах должно происходить в следующей последовательности:



- выдержка затворенных образцов до пропаривания в течение 2 ч при  $20 \pm 3$  °С;
- равномерный подъем температуры в камере с образцами до  $85 \pm 5$  °С в течение 3 ч;
- изотермическое прогревание при  $85 \pm 5$  °С – 6 ч;
- остывание при отключенном подогреве 2 ч;
- расформовка через  $25 \pm 2$  ч с момента изготовления образцов;
- физико-механические испытания.

После испытания пропаренных образцов активность цемента устанавливается исходя из ранее определенного соотношения между значениями прочности на сжатие, полученными при ускоренном и стандартном режиме их вызревания.

*Контракционный метод* основан на измерении уменьшения объема твердеющего цементного теста, связанного с формированием его коагуляционной структуры. Это явление возникает через 10–15 мин после затворения цемента водой и достигает своего максимума в стадии завершения коагуляционного структурообразования, а затем экспоненциально убывает в процессе формирования и упрочнения кристаллогидратной структуры цементного камня.

Механизм контракции цементного геля обусловлен следующими физико-химическими процессами [71]:

- смачиванием частиц и вытеснением с их поверхности адсорбированного воздуха;
- сорбцией воды поверхностью и наружными порами смачиваемых частиц, сопровождающейся более плотной упаковкой ориентированных молекул пленочной воды;
- образованием ионной среды вокруг частиц цемента (в результате поверхностного растворения составляющих минералов), приводящим к увеличению количества связанной воды;

– изменением плотности частиц цемента и «воды» при образовании кристаллогидратов.

Принцип действия контрактометра [72] основан на измерении уменьшения объема воды в герметично закрытой и заполненной водой измерительной камере, внутрь которой предварительно помещена емкость с испытуемым материалом в виде цементного теста. Активность цемента определяют по величине контракции пробы материала за первые 3 часа твердения после затворения водой. Само определение осуществляют по ранее установленной зависимости между контролируемым параметром и активностью ПЦ, определяемой стандартным методом.

*Кондуктометрический метод.* В процессе взаимодействия цемента с водой происходит изменение ионного состава жидкой фазы цементного теста, которое приводит к увеличению ее электропроводности. Данный эффект положен в основу метода кондуктометрии [72], авторы которого сопоставляют изменение электропроводности твердеющего образца и активности протекания в нем процессов гидратации цемента, а значит и его гидравлической активности. С этой целью предлагается применять калибровку применяемых кондуктометров по данным цементов с известными прочностными характеристиками.

На приведенном принципе основывается работа прибора «Индикатор активности цемента ИАЦ-03» фирмы ООО «ВНИР». В некоторых случаях метод кондуктометрии дополняют измерением дзета-потенциала твердеющей цементной системы.

*Калориметрический метод.* Схема такая же, как и у кондуктометрии, только активность процессов гидратации связывают с уровнем тепловыделения в твердеющей цементной системе, измеряемым с помощью методов калориметрии [73].

На зависимости тепловыделения от динамики гидратации цемента основывается еще один метод прогноза его активности, приведенный в

описании патента [74]. Он предусматривает приготовление цементного теста нормальной густоты, последующую экспозицию 25-30 мин и охлаждение. В качестве косвенной характеристики активности цемента контролируют время остывания подготовленного образца в заданном интервале температур. Используют вариант данного способа, когда цемент затворяют подогретой водой с последующим контролем ее остывания в естественных условиях.

### *Анализ рассмотренных методов*

Преимущества и недостатки каждого из приведенных методов можно рассматривать в отдельности, однако у них всех, кроме метода пропарки, есть принципиальный недостаток, который ставит под сомнение достоверность получаемых результатов.

Известно, что основной вклад в величину прочности на сжатие стандартных образцов на 28 суток их твердения вносит алитовая фаза цемента [8, 21]. Все перечисленные выше методы прогнозирования прочности ПЦ основываются на регистрации его поведения в первые часы взаимодействия с водой. Как известно [11, 75], за первые 2-3 часа этого взаимодействия силикаты кальция еще не успевают достаточно проявить себя в начинающей структурироваться системе, чтобы иметь возможность судить об их 28-суточном состоянии во время твердения цементных образцов. Данное обстоятельство и определяет основной недостаток всех рассматриваемых экспресс-методов прогноза активности цемента, кроме метода пропарки, когда создаются условия для проявления вяжущей способности основных минералов анализируемого портландцемента, в результате которых осваивается около 60 % его исходного материала. Более позднее пробуждение силикатов кальция по отношению к приведенному времени экспресс-прогноза активности цемента связано также с содержанием в цементе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## **3 РАЗРАБОТАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КАЧЕСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

### **3.1 Экспресс-прогноз вяжущей активности**

Согласно EN 197-1: 2008 [76] стандартную прочность (вяжущую активность) ПЦ отождествляют с прочностью на сжатие цементных образцов, подготовленных и испытанных на 28-е сутки твердения по ДСТУ EN 196-6:2007 [20]. Прочность так называемых марочных образцов реализуется за счет образования и последующего структурирования гидратных соединений на основе цементных минералов [7].

В свое время А. В. Волженский с соавторами показали, что прочность на сжатие стандартных цементных образцов прямо пропорциональна концентрации в них гидратных новообразований [77, 78]. Формирование этих соединений при твердении цемента происходит на основе продуктов гидродеструкции его минералов. Сама гидродеструкция, как один из первичных этапов проявления вяжущих свойств ПЦ, вызвана гидролизно-гидратационными процессами, происходящими при его взаимодействии с водой. Об интенсивности процесса гидродеструкции можно судить по содержанию в цементе кальция, способного перейти в жидкую фазу при его взаимодействии с водой. Использование кальция в качестве индикатора гидродеструкции обосновано тем, что он входит в состав всех исходных и конечных соединений твердеющей цементной системы. Содержание этого индикатора в составе жидкой фазы будет зависеть от основности клинкера, используемого при изготовлении ПЦ, а также основности самого цемента, связанной с его вещественным составом. С другой стороны, количество кальция, принимающего участие в гидратации ПЦ в составе его минералов, зависит еще и от тонины помола цемента. Известно, что при твердении стандартных цементных образцов в

течение 28 суток гидратирует только около 60 % исходных цементных минералов [77]. Неполнота гидратации связана с наличием в цементе достаточного количества частиц крупных фракций, которые не успевают за 28 суток полноценно прореагировать с водой. На основании данных дисперсного анализа цемент можно условно разделить на три фракции: тонкую, среднюю и крупную. Тонкая будет усваиваться достаточно активно, средняя – медленнее, а крупная – практически не гидратирует, что хорошо согласуется с данными о том, что в бетонах значительного возраста присутствует до 20 % зерен реликтового клинкера.

При взаимодействии ПЦ с водой в первую очередь будет подвержена гидродеструкции самая тонкая фракция его минералов. Выделяющийся при этом кальций можно обозначить термином – *«высокоактивный кальций»*. Как упоминалось выше, количество этого кальция зависит от минералогического состава анализируемого ПЦ, структурных особенностей его минералов и их дисперсности. Поэтому параметр *«высокоактивный кальций»* характеризует как сам материал ПЦ, так и условия его диспергации. Содержание высокоактивного кальция может служить индикатором не только гидродеструкции и гидратационной активности ПЦ, но также и индикатором количества гидратных соединений в твердеющем цементном камне, или согласно А. В. Волженскому – его прочности.

Известно, что количество кальция, способного перейти из ПЦ в жидкую фазу при его взаимодействии с водой, кроме параметров, определяющих свойства самого цемента, будет зависеть и от условий этого взаимодействия.

Нами разработана методика определения количества кальция, который способен перейти из ПЦ в жидкую фазу в составе продуктов гидродеструкции его минералов при определенных стандартных условиях. Причем эти условия эмпирически подобраны таким образом, чтобы за

время взаимодействия цемента с водой количество вышеобозначенного кальция было связано с гидратацией около половины материала цементной пробы. Такие условия создают возможность оценивать поведение ПЦ при значительном освоении водой его силикатных фаз (как основных носителей стандартной прочности цемента), что устраняет главный недостаток существующих экспресс-методов определения марочной прочности, описанный в разделе 2.5. Это позволяет рассчитывать на наличие корреляционной связи между измеряемым параметром и вяжущей активностью ПЦ.

В процессе выполнения настоящей работы определены условия проведения гидродеструкции, обеспечивающие необходимую степень освоения водой минералов ПЦ для объективного экспресс-прогноза его вяжущей активности.

*Описание условий проведения анализа:*

- взаимодействие ПЦ с водой осуществляли в химической мешалке лопастного типа со стабильным числом оборотов;
- рабочую емкость мешалки размещали в жидкостном термостате с точностью стабилизации температуры  $\pm 0,2$  °C;
- анализ проводили при соотношении цемент/вода, равным 1 г/л;
- разделение остатка ПЦ и жидкой фазы после 10 минут их взаимодействия осуществляли в центрифуге в течение 3 минут при  $\Phi = 1500$ , где  $\Phi$ -фактор центрифугирования, который определяется как отношение центробежного ускорения осаждаемой пробы к ускорению свободного падения –  $g = 9,8$  м/сек<sup>2</sup>;
- определение содержания кальция в жидкой фазе проводили с помощью фотоэлектроколориметра с использованием специальных индикаторов.

Для градуировки использовали прилагаемую к набору индикаторов стандартную пробу с известной концентрацией кальция.

Для воспроизводимости условий проведения анализа необходимо

стандартизировать, кроме числа оборотов мешалки, еще и геометрические размеры ее рабочей емкости и активатора, время центрифугирования, а также степень деминерализации используемой воды. Для наших анализов использовали бидистиллированную воду.

Общее время, затрачиваемое на анализ одной пробы ПЦ, не превышает 30 минут. Необходимые для данного анализа приборы входят в перечень оборудования цементных лабораторий аналитической химии.

Аппаратурное обеспечение метода позволяет получать динамические кривые изменения содержания кальция в продуктах гидродеструкции анализируемых цементов. На рисунке 3.1 приведена типичная кривая такой зависимости.

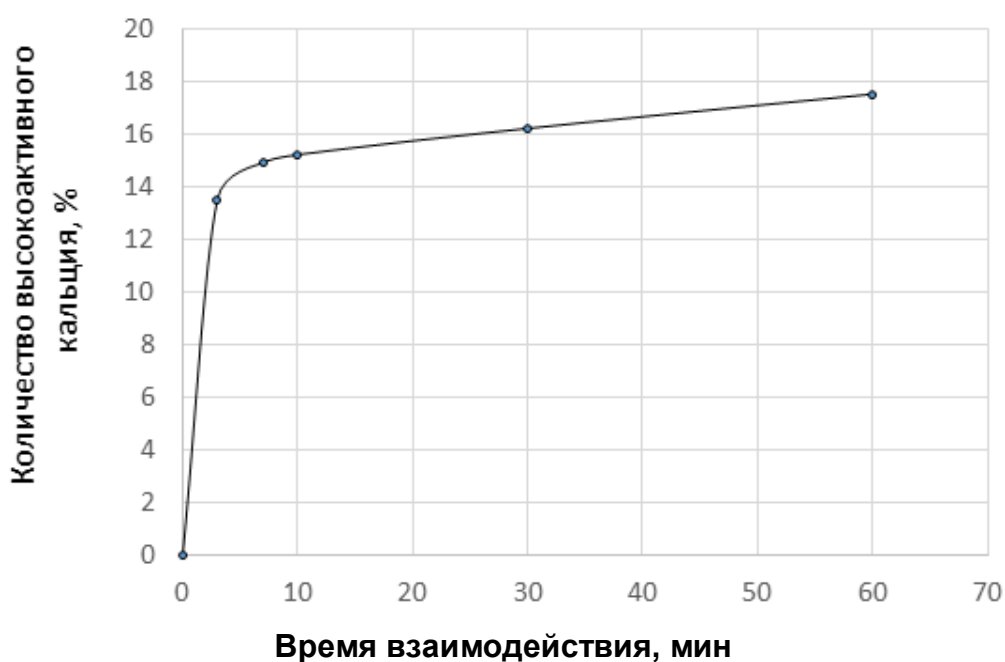


Рисунок 3.1 – Количество кальция (в пересчете на CaO) перешедшего из ПЦ в жидкую фазу в зависимости от времени его взаимодействия с водой

На рисунке 3.1 наглядно виден резкий перегиб кривой после 5–7 минут взаимодействия цемента с водой, что связано с окончанием освоения высокоактивного кальция. Данный перегиб соответствует содержанию в жидкой фазе около 15 % этого кальция (в пересчете на CaO)

от массы исходного ПЦ. Дисперсный анализ портландцемента позволяет дополнить информацию о причинах проявленной активности. Таким образом, экспериментально было установлено, что для цементов общестроительного назначения количество высокоактивного кальция находится в интервале 11–15 %, что соответствует содержанию примерно 33–50 % кальция участвующего в формировании марочной прочности ПЦ.

Разработанная методика также позволяет ее использование для анализа влияния пластифицирующих и других химических добавок на динамику гидратации ПЦ путем определения их воздействия на результаты процесса гидродеструкции цемента в жидкой фазе.

Для апробации методики использовали цементы ОАО «Балцем» с известной активностью. Характеристики цементов представлены в таблице 3.1. Цементы классифицировали согласно ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загальнобудівельного призначення [79].

Таблица 3.1 – Характеристики цементов

№ п/п	Индекс ПЦ	Активность, ПЦ МПа	Содерж. высокоактивного СаО, %	*Гидродоступ. уд. поверхн, м <sup>2</sup> /кг
1	ПЦ I-500-Н	52,0	15,0	250
2		47,2	13,5	260
3		51,6	14,4	255
4		54,0	15,1	267
5		49,0	13,7	243
6		49,3	13,8	255
7		47,3	12,9	274
8		47,1	13,3	250
9		50,1	14,0	270
10		51,5	14,1	266
11		51,5	14,3	272
12		50,8	14,4	270
13	ПЦ II/A-III-400	46,2	13,1	247
14		44,0	12,1	238
15		43,2	11,9	252
16		49,0	13,7	268
17		43,0	11,6	260
18		40,4	11,9	237
19		45,6	13,1	246

\*) Методика определения величины гидродоступной удельной поверхности ПЦ описана ниже в разделе 3.2



На рисунке 3.2 приведена полученная связь между содержанием высокоактивного кальция в составе ПЦ и величиной его стандартной прочности. Физико-механические испытания были выполнены в заводской лаборатории.

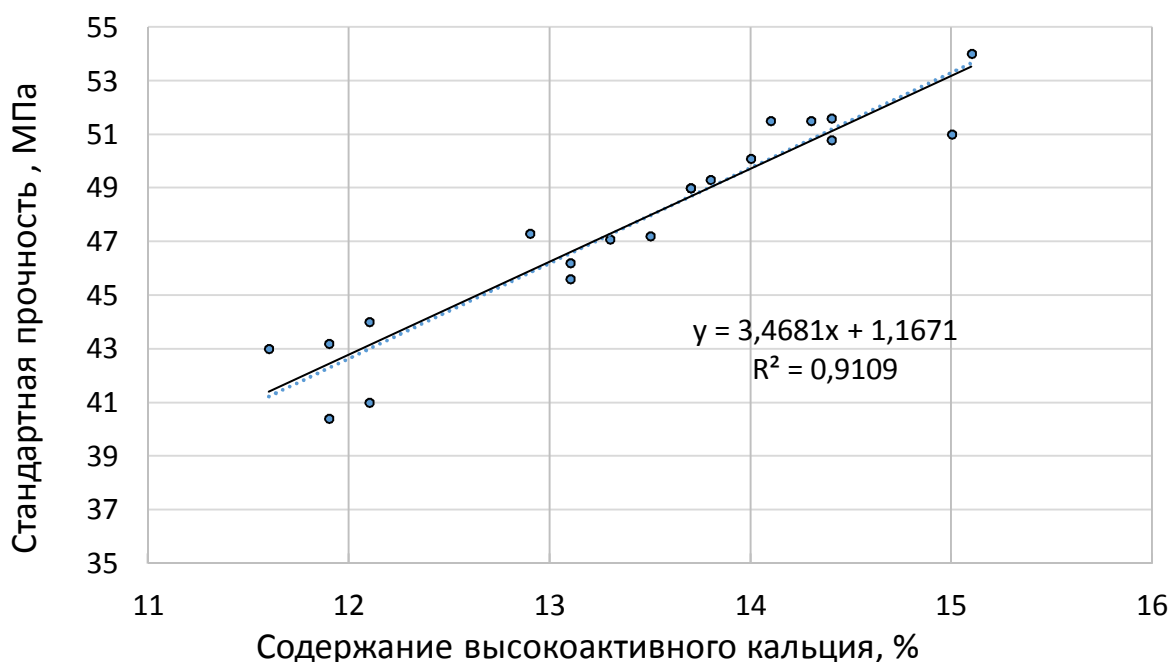


Рисунок 3.2 – Зависимость вяжущей активности ПЦ от содержания в их составе высокоактивного кальция

Судя по величине коэффициента аппроксимации ( $R^2 = 0,91$ ) по отношению полученной линейной зависимости  $y = 3,47x + 1,17$ , корреляция достаточно высокая, особенно если принять во внимание, что при сравнении результатов двух независимых методик их погрешности складываются. Отклонение между значениями вяжущей активности ПЦ, определенных путем физико-механических испытаний и прогнозируемыми величинами согласно уравнению корреляции, приведенному на рисунке 3.2, не превышает  $\pm 2,5$  МПа, что составляет около  $\pm 5,0$  %.

Дополнительно были исследованы 17 цементов ПЦ II/A-III-400. Данные цементы представляли различных отечественных производителей, таких как: Хайдельберг, Евроцемент, Дикергофф, Подольский-цемент.

Получили значение  $R^2 = 0,80$ , что хуже, чем в предыдущем случае, однако условия физико-механических испытаний на бетонном заводе, где они проводились, не вполне соответствовали требуемым. Обращает внимание, что поведение цементов разных производителей уложилось в рамках одной модели.

### **3.2 Определение гидродоступной удельной поверхности**

#### *3.2.1 Обоснование метода*

Актуальность вопроса о гидродоступности поверхности ПЦ определяется тем, что практически весь строительно-технический потенциал данного материала реализуется посредством протекания гидролизно-гидратационных процессов на границе раздела твердой и жидкой фазы твердеющей системы.

Частицы измельченного цемента имеют как внешнюю, так и открытую внутреннюю поверхность. Первая соотносится с геометрическими размерами частиц цемента, а вторая – с наличием выхода на их поверхность макродефектов (таких как трещины и поры), создаваемых или вскрываемых при измельчении [80, 81]. Полная поверхность представляет собой их совокупность. Обе части – неравноценны по своим свойствам, в том числе и по гидродоступности. При смачивании цементного порошка водой практически никогда не происходит полного заполнения объема его открытых дефектов, что обуславливается наличием в них защемленного воздуха. Глубина заполнения, а значит и величина поверхности контакта твердой и жидкой фазы, будет зависеть от параметров самих дефектов и проницаемости воды.

Для определения полной поверхности тонкодисперсных систем используют метод низкотемпературной адсорбции азота [27, 82]. Для этой

же цели применим и метод Б. В. Дерягина, который основывается на измерении скорости фильтрации разреженного воздуха через специальную ячейку, заполненную анализируемым порошком [61].

Какая часть полной поверхности ПЦ способна непосредственно участвовать в оказании сопротивления фильтрации воздуха при атмосферном давлении, можно определить по материалам работы [15]. В ней приведены результаты измерений величины удельной поверхности одного и того же цемента, полученные с помощью различных методов, а именно:

- по проницаемости атмосферного воздуха –  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ ;
- при фильтрации разреженного воздуха (по Дерягину) –  $5500 \text{ см}^2/\text{г}$ ;
- по эффекту низкотемпературной адсорбции азота –  $15\,500 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Из приведенных данных следует, что для метода, применяемого в цементной отрасли [62], контролируемая величина удельной поверхности ПЦ составляет лишь около 20 % полной поверхности анализируемого материала. При этом нет никаких оснований полагать, что глубина проникновения воды в открытые поверхностные дефекты частиц цемента одинакова с аналогичным параметром для просасываемого при атмосферном давлении воздуха. К настоящему времени у авторов нет сведений о специальных исследованиях по данному вопросу.

Дополнительно можно отметить, что удельная поверхность, определенная с помощью метода Дерягина, составила примерно 30 % от аналогичного параметра, установленного с помощью низкотемпературной адсорбции азота. Такое соотношение ставит под сомнение корректность применения данного метода для определения полной поверхности порошкообразных материалов.

При определении удельной поверхности порошкообразных материалов методом воздухопроницаемости необходимы данные о величине их плотности. Значение плотности используют для расчета

коэффициента заполнения цементом объема рабочей ячейки используемого прибора. Данный расчет осуществляют согласно формуле (2.3), приведенной в разделе 2.3,

$$m = (\rho \cdot V - M) / \rho \cdot V,$$

где величина в скобках представляет собой разницу между массой монолитного гипотетического ( $\rho \cdot V$ ) и рабочего образца ( $M$ ) одинаковой плотности ( $\rho$ ), причем объем гипотетического образца ( $V$ ) приравнивается к объему рабочей ячейки.

Само соотношение обозначает степень пустотности рабочей ячейки при ее заполнении цементом с присущей ему плотностью. Согласно модели, положенной в основу определения формулы для расчета удельной поверхности цемента, межзерновое пространство цементного порошка в измерительной ячейке интерпретируют как развитую сеть последовательно-параллельных капилляров, стенки которых образованы его поверхностью и оказывают сопротивление движению просасываемого воздуха. В теории фильтрации измерение удельной поверхности порошков эквивалентно измерению среднего гидравлического радиуса капилляров порового пространства, образуемого слоем уплотненного порошка [61].

Определяя объем межзернового пространства с использованием керосина, мы тем самым отождествляем поверхность частиц, смачиваемую данной жидкостью, с поверхностью стенок капиллярной сети порошкообразного материала в измерительной ячейке. Иными словами, при применении действующей методики [62] измеряют удельную поверхность цемента, которая доступна для смачивания керосином. Отсюда следует, что для определения величины гидродоступной удельной поверхности ПЦ с использованием пикнометрического измерения объема его частиц необходимо заменить керосин на воду или на другую жидкость с близким значением проницаемости по отношению к воде. Однако такая замена не решает в полной мере оперативности данного анализа.

Авторами настоящей монографии разработан оригинальный экспрессный метод определения плотности порошкообразного материала, значение которой «адаптировано» к проницаемости воды. Использование данного значения в рамках действующей нормативной методики измерения удельной поверхности ПЩ взамен величины его плотности, определяемой с помощью проницаемости керосина, позволяет получать результаты, характеризующие гидродоступную удельную поверхность анализируемого цемента. Весь анализ продолжается около 30 мин. Необходимое оборудование – прибор типа ПСХ.

В основе метода лежит существующая зависимость между изменением затрудненности фильтрации воздуха через слой порошкообразного материала и глубиной его проникновения во внутренние открытые дефекты анализируемого материала. Степень этой зависимости отражает количество и свойства данных дефектов.

Рассматривая причины изменения глубины зондирования воздушным потоком открытых поверхностных дефектов анализируемого цемента следует принимать во внимание, что межзерновое пространство в измерительной ячейке всегда заполнено воздухом, включая и полости открытых дефектов, в результате чего:

1. В процессе фильтрации происходит вовлечение в движение воздуха заземленного в открытых полостях дефектов, причем степень этого вовлечения уменьшается вплоть до полного отсутствия по мере возрастания глубины этих полостей. Такое ограничение глубины проникновения воздушного потока следует из сравнения величин удельной поверхности цемента, полученных с помощью низкотемпературной адсорбции азота и метода воздухопроницаемости при атмосферном давлении – 15 500 и 3000 см<sup>2</sup>/г соответственно. Данное сравнение доказывает, что около 80 % внутренней поверхности цементного материала не принимает участия в оказании сопротивления просасываемому воздуху.

2. При возрастании затрудненности фильтрации происходит увеличение глубины проницаемости фильтруемого потока, что эквивалентно увеличению зондируемого объема межзернового пространства в рабочей ячейке или подобно эффекту возрастания плотности анализируемого материала.

Полученная зависимость отражает индивидуальную особенность цемента по отношению к параметрам фильтрации воздуха, с изменением ее затрудненности по отношению к испытываемому образцу.

Метод включает определение зависимости длительности фильтрации воздуха через измерительную ячейку прибора от последовательного изменения содержания в ней анализируемого цемента. При возрастании сопротивления фильтрации путем увеличения массы анализируемого материала будет увеличиваться глубина зондирования воздушным потоком его открытых поверхностных дефектов.

В конечном итоге можно отметить, что получаемая при этом соотносимость параметров воздухопроницаемости и массы анализируемого материала в рабочей ячейке, содержит информацию об изменении эффективной плотности анализируемого материала в зависимости от условий фильтрации.

Нами разработана математическая модель для определения эффективной плотности частиц цемента ( $\rho_{эфф.}$ ), объем которых, в основном, ограничен только той частью их поверхности, которая оказывает сопротивление фильтрации атмосферному воздуху. При этом возникает возможность оценить и саму величину этой поверхности ( $S_{эфф.}$ ), используя уравнение (2.2), приведенное в разделе 2.3.

Сущность предложения заключается в сопоставлении времени фильтрации воздуха и значений удельной поверхности для двух близких по массе проб одного и того же цемента. Записав для этого случая уравнение расчета величины удельной поверхности можно приравнять

$$S_{\text{эфф.1}} = K/\rho_{\text{эфф.1}} [m_1^3 / (1 - m_1)^2]^{1/2} \cdot [1/\eta]^{1/2} \cdot \tau_1^{1/2} \text{ и} \quad (3.1)$$

$$S_{\text{эфф.2}} = K/\rho_{\text{эфф.2}} [m_2^3 / (1 - m_2)^2]^{1/2} \cdot [1/\eta]^{1/2} \cdot \tau_2^{1/2}, \quad (3.2)$$

их правые части на основании того, что при незначительном изменении массы величины  $S_{\text{эфф}}$  и  $\rho_{\text{эфф}}$  практически не меняются и решить данную систему уравнений по отношению к  $\rho_{\text{эфф}}$ .

$$K/\rho_{\text{эфф.}} \cdot [m_1^3 / (1 - m_1)^2]^{1/2} \cdot [1/\eta]^{1/2} \cdot \tau_1^{1/2} = K/\rho_{\text{эфф.}} \cdot [m_2^3 / (1 - m_2)^2]^{1/2} \cdot [1/\eta]^{1/2} \cdot \tau_2^{1/2}.$$

Отсюда следует, что

$$\rho_{\text{эфф.}} = \{M_2 \cdot [(M_1/M_2)^2 \cdot (t_2/t_1)]^{1/3} - M_1\} / V \cdot \{[(M_1/M_2)^2 \cdot (t_2/t_1)]^{1/3} - 1\}, \quad (3.3)$$

где  $M_1$  и  $M_2$  – значение близких масс ПЦ, для которых проводили вычисление величины  $\rho_{\text{эфф.}}$ .

Установив таким образом  $\rho_{\text{эфф.}}$ , можно воспользоваться уравнением (3.1) или (3.2) для расчета величины  $S_{\text{эфф.}}$ .

Использование достаточно близких по массе проб цемента обусловлено предположением о том, что при более значительном их изменении определяемая величина  $\rho_x$  уже не будет постоянной величиной.

### 3.2.2 Разработка методики

Для определения величин  $\rho_{\text{эфф.}}$  и  $S_{\text{эфф}}$  было определено время фильтрации воздуха через рабочую ячейку прибора ПСХ-3 для проб одного и того же цемента различной массы согласно таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры фильтрации воздуха через рабочую ячейку при различной массе анализируемого цемента

№ п/п	Масса $\times 10^3$ , кг	Время фильтрации, с		№ п/п	Масса $\times 10^3$ , кг	Время фильтрации, с
1	8	22		5	11	84
2	8,5	27		6	12	130
3	9	34		7	13	203
4	10	54		8	14	311

На рисунке 3.3 приведена полученная зависимость времени воздухопроницаемости от изменения массы цемента в рабочей ячейке.

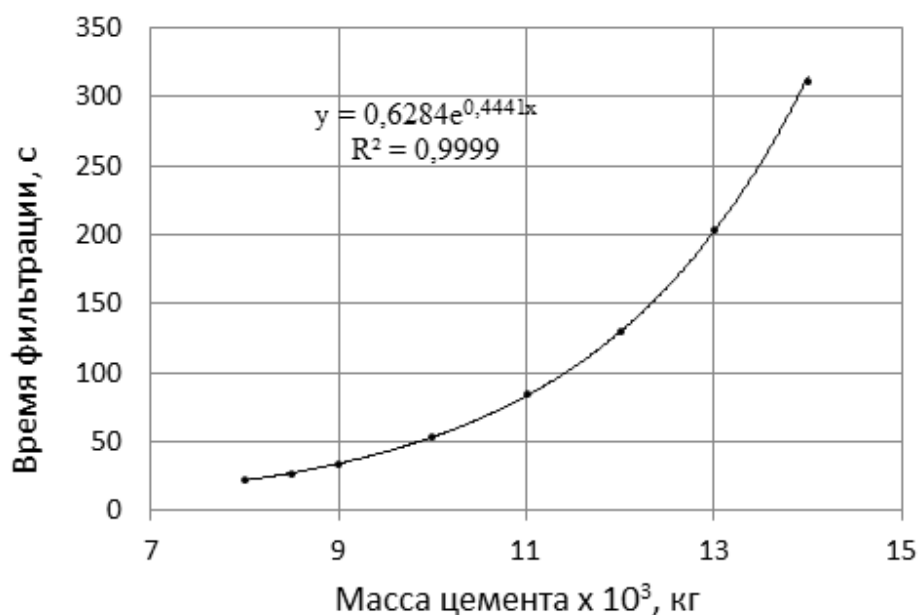


Рисунок 3.3 – Зависимость времени фильтрации воздуха от количества цемента в измерительной ячейке

Используя различные фиксированные значения масс и соответствующие им расчетные длительности фильтрации воздуха, согласно уравнению аппроксимации (см. рис. 3.3), с помощью уравнения (3.3) получим величины  $\rho_{\text{эфф}}$ .

Определение проводили с интервалом изменения массы равным  $0,2 \cdot 10^{-3}$  кг. Результаты представлены на рисунке 3.4.

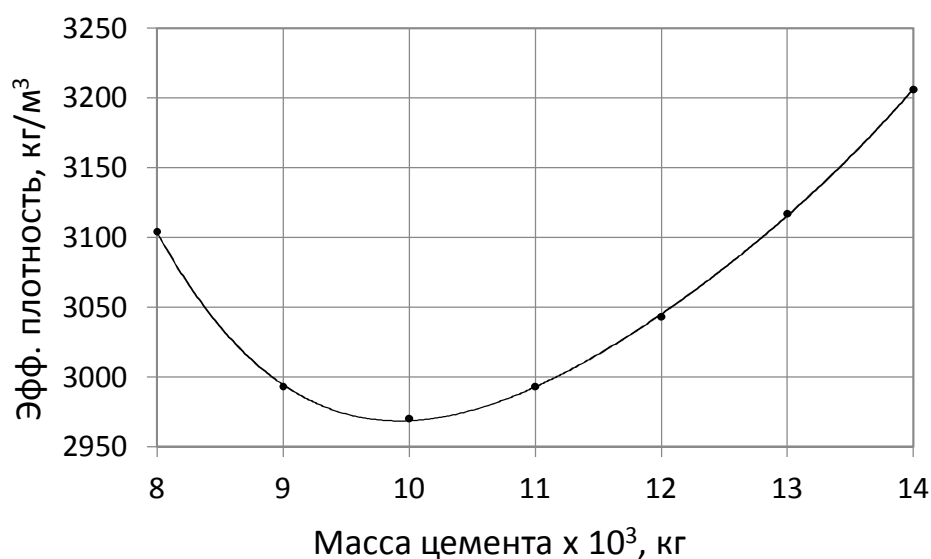


Рисунок 3.4 – Изменение эффективной плотности при увеличении массы анализируемого цемента в измерительной ячейке



Зависимость имеет две ветви. Левую можно объяснить отсутствием сплошности рабочего образца вследствие дефицита его количества по отношению к объему измерительной ячейки. Минимум свидетельствует о появлении упомянутой сплошности. Правая восходящая часть кривой соответствует возрастанию глубины фильтрации просасываемого воздуха в открытые внутренние дефекты частиц исследуемого материала с увеличением его массы в измерительной ячейке. Полученная зависимость подтверждает высказанное ранее предположение о возрастании глубины фильтрации при увеличении ее затрудненности, которое подобно эффекту уменьшения объема частиц цемента и приводит к возрастанию значений эффективной плотности анализируемого материала. Наличие такой зависимости позволяет путем выбора уровня затрудненности фильтрации воздуха через исследуемый образец определить соответствующее ему значение эффективной плотности анализируемого материала. Выбор уровня затрудненности фильтрации связан с особенностью решаемых задач.

На основании изложенного выше для дальнейших расчетов следует использовать правую ветвь полученной зависимости, которая приведена на рисунке 3.5 с присущим ей уравнением аппроксимации.

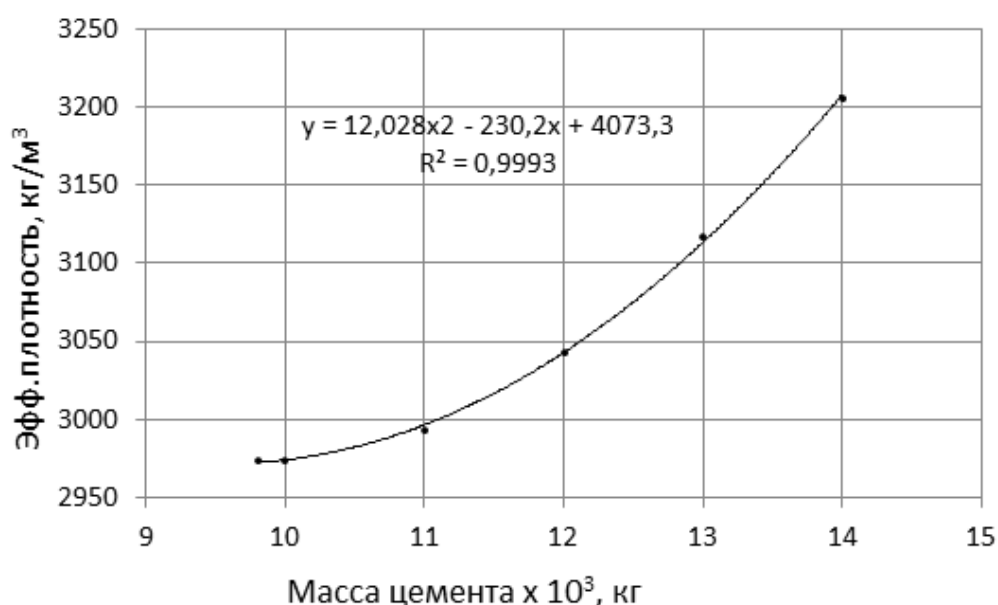


Рисунок 3.5 – Изменение результатов определения эффективной плотности цемента от его содержания в рабочей ячейки прибора

На рисунке 3.6 показано изменение полученных значений эффективной удельной поверхности в зависимости от массы исследуемого материала. Величины  $S_{\text{эфф}}$  определяли с использованием уравнения (3.1) и значений  $\rho_{\text{эфф}}$ , рассчитанных с помощью уравнения аппроксимационной зависимости, приведенного на рисунке 3.5.

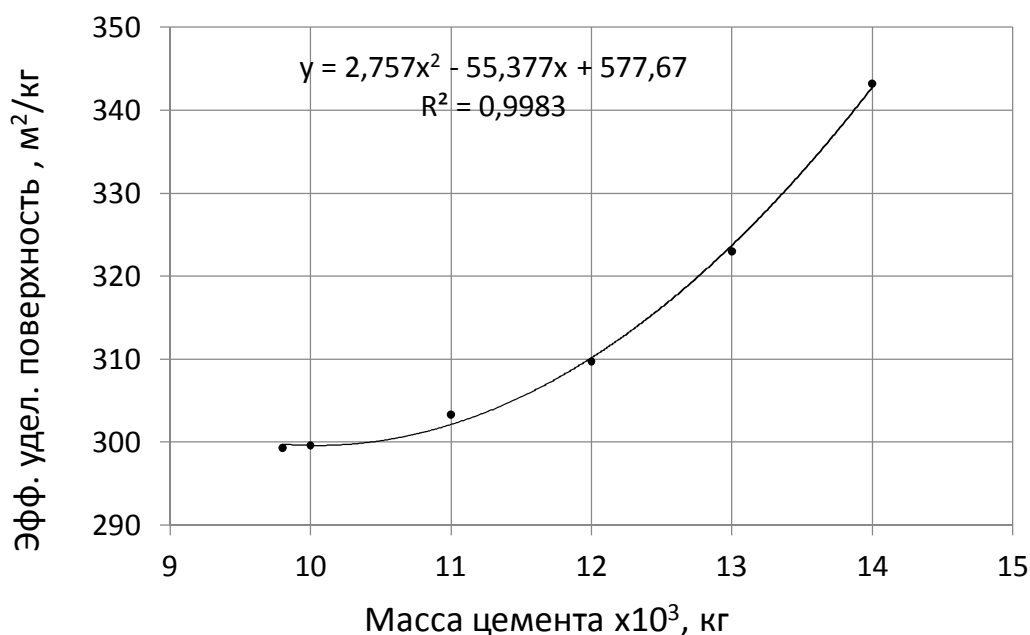


Рисунок 3.6 – Изменение результатов определения эффективной удельной поверхности цемента в зависимости от его содержания в рабочей ячейке прибора ПСХ

Полученная зависимость как и на предыдущем рисунке подтверждает упомянутое ранее предположение о возрастании величины эффективной удельной поверхности ПЦ при увеличении затрудненности воздухопроницаемости.

Для выбора уровня затрудненности фильтрации воздуха через исследуемый образец, при которой значения эффективной плотности и удельной поверхности ПЦ будут соответствовать их величинам, получаемым с использованием воды в качестве пикнометрической рабочей жидкости, были исследованы две пробы цемента, значительно отличающиеся друг от друга степенью измельчения:

- ПЦ I-500-Н ( $\rho = 3120 \text{ кг/м}^3$ ;  $S = 450 \text{ м}^2/\text{кг}$ );
- ПЦ II/A-III-400 ( $\rho = 3090 \text{ кг/м}^3$ ;  $S = 280 \text{ м}^2/\text{кг}$ ).

Значения приведенных параметров были получены с помощью действующей нормативной методики с использованием керосина в качестве пикнометрической рабочей жидкости. На рисунке 3.7 приведена зависимость времени фильтрации воздуха от изменения массы анализируемых материалов в измерительной ячейке.

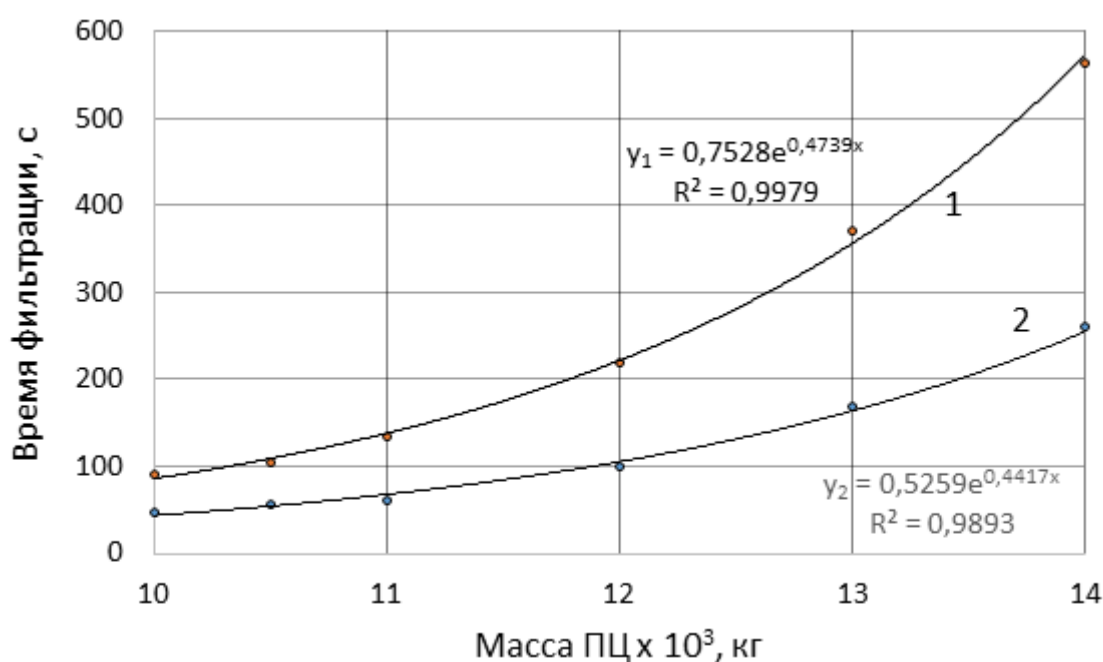


Рисунок 3.7 – Изменение времени фильтрации воздуха при увеличении массы проб анализируемых цемента:

кривая 1 получена для ПЦ I-500-Н; кривая 2 – ПЦ II/A-III-400

На рисунке 3.8 показано как изменяется значение  $\rho_{\text{эфф}}$  в зависимости от количества анализируемого материала в измерительной ячейке для исследуемых цемента.

При вычислении величин  $\rho_{\text{эфф}}$ , как и ранее, использовали экспоненциальные уравнения для определения  $y_1$  и  $y_2$  (рис. 3.7). Такой подход позволяет уменьшить погрешность, связанную с экспериментальным разбросом значений непосредственно измеряемых параметров. Само вычисление, как и ранее, проводили с интервалом

изменения массы  $0,2 \cdot 10^{-3}$  кг.

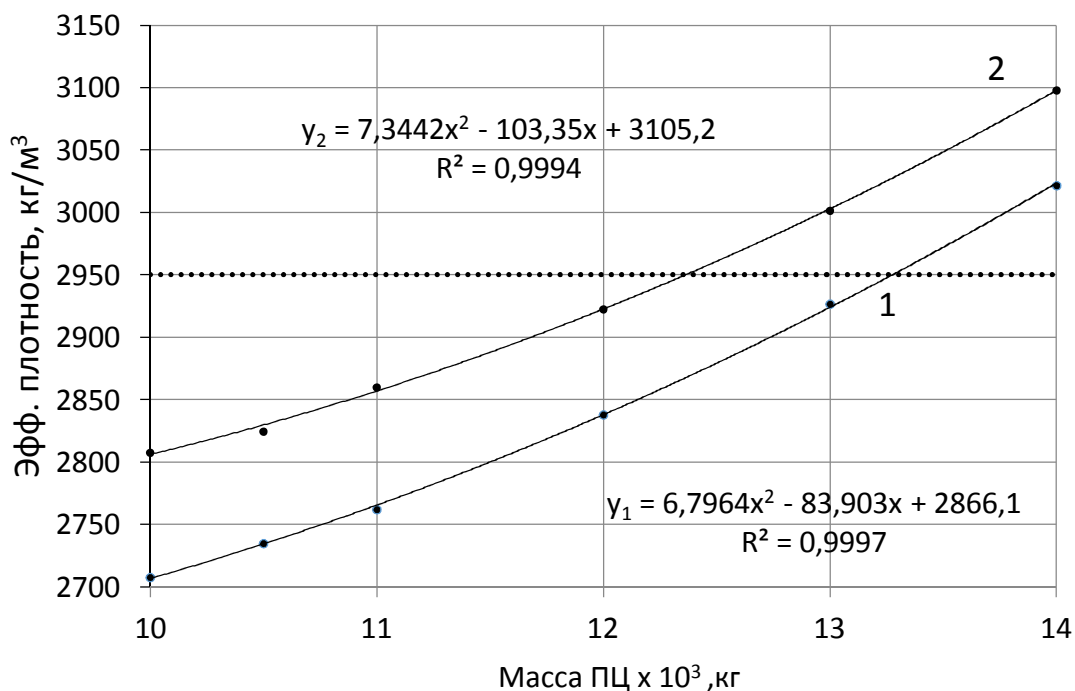


Рисунок 3.8 – Изменение значения эффективной плотности при увеличении массы анализируемого цемента:  
кривая 1 соответствует ПЦ II/A-III-400, кривая 2 - ПЦ I-500-Н

На рисунке 3.8 пунктиром обозначена горизонтальная линия, которая делит его графическую область на две части:

- верхнюю – с более высоким значением эффективной плотности, чем  $2950 \text{ кг/м}^3$ ;
- нижнюю – со значением меньше  $2950 \text{ кг/м}^3$ .

Известно, что значения плотности промышленных цементов, установленных с учетом проницаемости керосина, находятся в интервале величин от  $2950$  до  $3150 \text{ кг/м}^3$ .

В настоящей работе аналогично определена плотность ПЦ с использованием воды в качестве пикнометрической жидкости вместо керосина. Измерения показали смещение значений получаемых при этом плотностей в область величин от  $2750$  до  $2950 \text{ кг/м}^3$ . Ввиду того, что вода не инертна по отношению к материалу ПЦ, плотность определяли также и

с добавлением к воде быстродействующих блокираторов гидратации цемента. Введение блокираторов практически не изменило полученные результаты, что можно объяснить достаточно коротким периодом контакта анализируемого материала с водой (20–30 с) в процессе непосредственного определения объема его частиц.

На основании приведенных экспериментов можно сделать вывод о том, что верхняя часть рисунка 3.8 соответствует области значений плотности цементов, установленных с использованием керосина, а нижняя – с использованием воды.

Возникает необходимость выбора участка кривых в области значений проницаемости воды для оценки эффективной плотности анализируемых цементов, чтобы в дальнейшем сопоставить определяемые на их основе значения гидродоступной удельной поверхности.

Для непосредственной дифференциации цементов по величине их эффективной поверхности предложено определять ее при одинаковой затрудненности их воздухопроницаемости. Эту затрудненность можно контролировать по времени фильтрации. На основании экспериментальных данных выбрано время фильтрации, равное 150 с. Установленная величина отвечает получаемым значениям  $S_{эфф}$  в гидродоступной области, и она практически реализуема во всем интервале изменения дисперсности промышленных цементов. В процессе непосредственного использования методики принятое контрольное время фильтрации может быть скорректировано.

Данный выбор критерия затрудненности воздухопроницаемости аналогичен выбору проницаемости пикнометрической жидкости для сопоставления получаемых с ее помощью объемов порошкообразных материалов. Отсюда следует, что  $S_{эфф}$ , определяемая по значениям величин  $\rho_{эфф}$ , полученным в гидродоступной области при принятой затрудненности фильтрации воздуха 150 с, может характеризовать не только дисперсность

анализируемого цемента, но и удельную площадь поверхности его частиц, которая доступна для гетерогенных гидролизно-гидратационных процессов.

В таблице 3.3 приведены результаты дисперсного анализа для ПЦ I-500-Н и ПЦ II/A-Ш-400, которые получены при выбранной затрудненности воздухопроницаемости 150 с.

Таблица 3.3 – Результаты определения дисперсности цементов

№ п/п	Индекс пробы	$M_1 \cdot 10^3$ , кг	$M_2 \cdot 10^3$ , кг	$t_1$ , с	$t_2$ , с	$\rho_{эфф}$ , кг/м <sup>3</sup>	$S_{эфф}$ , м <sup>2</sup> /кг	$S$ , м <sup>2</sup> /кг
1	ПЦ -I-500-Н	11,22	11,42	150	165,35	2907	340	450
2	ПЦ II/A-Ш-400	12,81	13,01		164,91	2870	268	280

Параметры дисперсности для этих цементов, определенные согласно нормативным требованиям, выше, чем аналогичные, полученные с помощью предлагаемой методики. Так для ПЦ I-500-Н и ПЦ II/A-Ш-400 превышение составляет 32 и 4,5 % соответственно. Значительное различие для тонкомолотого цемента можно объяснить снижением доли крупных открытых дефектов, выходящих на поверхность его частиц с уменьшением их размеров. Преобладание более мелких дефектов снижает доступность их заполнения как для фильтруемого воздуха, так и воды затворения. Для грубомолотого цемента такое различие практически нивелируется.

В рамках дальнейших исследований анализу подвергли лабораторные цементы с различной степенью помола. Степень помола регулировали изменением времени измельчения одного и того же материала, которое составило 15, 25 и 35 мин для 1–3 степени измельчения соответственно. На рисунке 3.9 приведена зависимость времени фильтрации воздуха от массы анализируемых образцов для этих цементов.

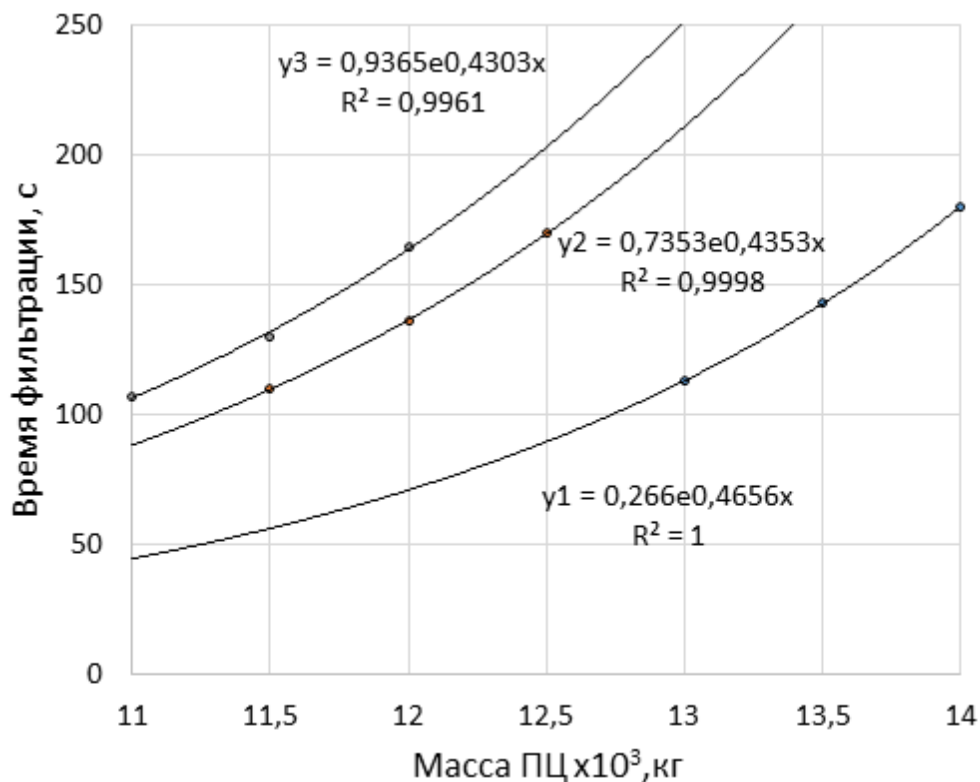


Рисунок 3.9 – Зависимость времени фильтрации воздуха от изменения массы анализируемого цемента (номер степени измельчения соответствует индексу приведенных на рисунке уравнений)

Для этих цемента были рассчитаны величины  $\rho_{эфф}$  и  $S_{эфф}$  при  $t_1 = 150$  с. Полученные параметры приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Результаты анализа дисперсности цемента

№ п/п	Индекс пробы	$M_1 \cdot 10^3$ , кг	$M_2 \cdot 10^3$ , кг	$t_1$ , с	$t_2$ , с	$\rho_{эфф}$ , кг/м <sup>3</sup>	$S_{эфф}$ , м <sup>2</sup> /кг
1	№ 1	13,61	13,81	150	164,96	3040	230
2	№ 2	12,29	12,49		163,65	3107	322
3	№ 3	11,81	12,01		163,51	3112	365

Значительное возрастание эффективной плотности цемента второй стадии помола от величины 3040 до 3170 кг/м<sup>3</sup>, по всей вероятности, связано с количеством вскрытых внутренних пор при доизмельчении еще достаточно крупных частиц материала первой стадии помола.

Воздухопроницаемостью образца можно управлять не только количеством материала в рабочей ячейке постоянного объема, но и путем изменения ее объема при неизменной массе анализируемого материала.

Принимая во внимание те же предположения, что и для вывода уравнения (3.3), получаем следующую формулу для определения плотности анализируемых материалов:

$$\rho_x = \{M \cdot [V_1 \cdot (t_2/t_1)^{1/3} - V_2]\} / \{V_1 \cdot V_2 \cdot [(t_2/t_1)^{1/3} - 1]\}. \quad (3.4)$$

Для проверки предложенного способа определения эффективной плотности использовали цемент с величиной плотности и удельной поверхности, равной 3100 кг/м<sup>3</sup> и 350 м<sup>2</sup>/кг соответственно. Данные параметры определили согласно нормативным требованиям. Величину рабочего объема измерительной ячейки изменяли последовательно от 9,6 до 6,1·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup> при массе цемента 10<sup>-2</sup> кг. На рисунке 3.10 приведена зависимость времени фильтрации воздуха для пробы цемента постоянной массы от величины объема измерительной ячейки.

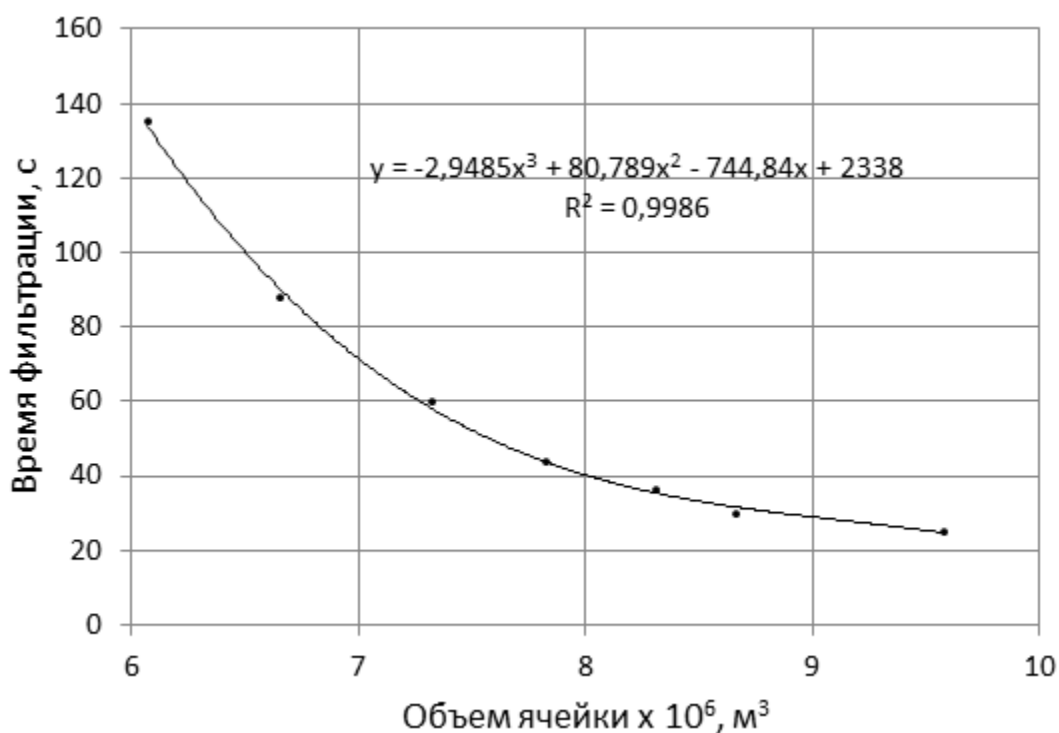


Рисунок 3.10 – Зависимость времени фильтрации воздуха от объема измерительной ячейки



Используя значения объемов измерительной ячейки и соответствующую им расчетную длительность фильтрации воздуха, полученную с помощью уравнения аппроксимации, приведенного на рисунке 3.10, определяем величины  $\rho_{\text{эфф}}$  согласно формуле (3.4). Определение проводили с интервалом изменения объема, равным  $0,1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ . Полученные результаты представлены на рисунке 3.11.

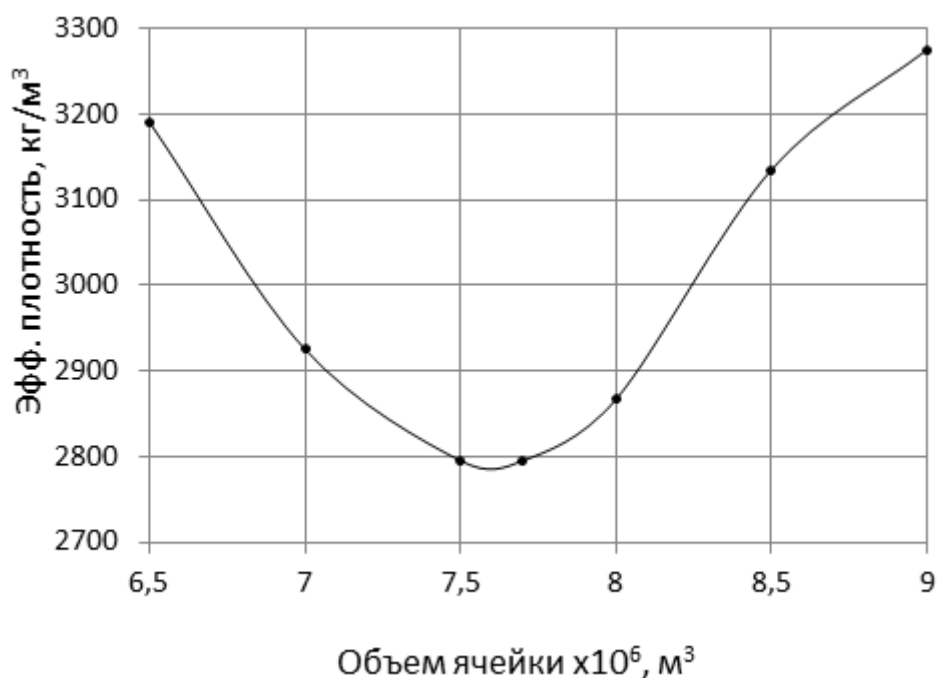


Рисунок 3.11 – Зависимость эффективной плотности от объема измерительной ячейки

Кривая, как и в случае создания затрудненности фильтрации воздуха путем изменения массы, имеет две ветви. Теперь правую можно объяснить отсутствием сплошности рабочего образца вследствие дефицита его количества по отношению к объему измерительной ячейки. Минимум также связан с появлением сплошности рабочего образца. Левая ветвь соответствует изменению глубины фильтрации просасываемого воздуха по отношению к открытой внутренней поверхности частиц исследуемого материала.

Для дальнейшего анализа использовали левую ветвь полученной

кривой, которая приведена на рисунке 3.12 с присущим ей уравнением аппроксимации.

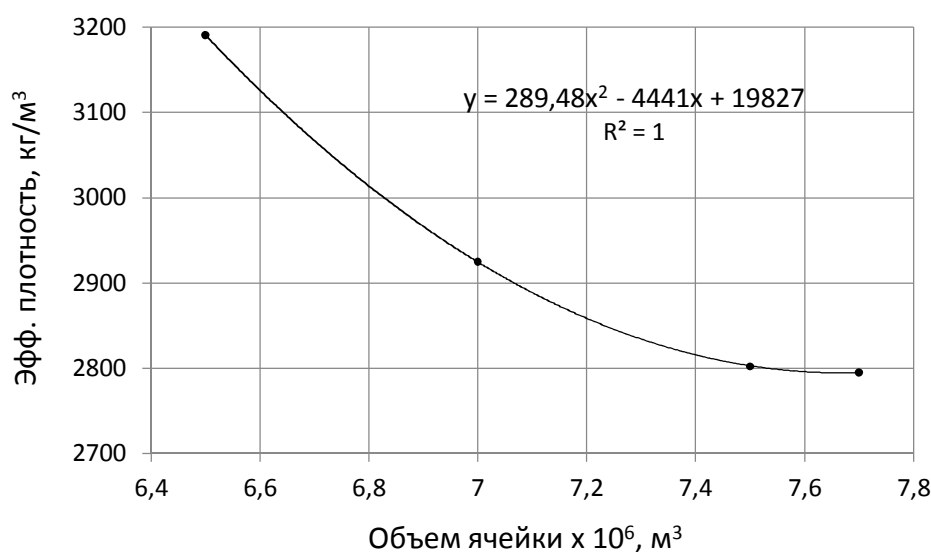


Рисунок 3.12 – Связь между эффективной плотностью ПЦ и объемом измерительной ячейки

На рисунке 3.13 показано изменение полученных значений эффективной удельной поверхности при изменении объема измерительной ячейки.

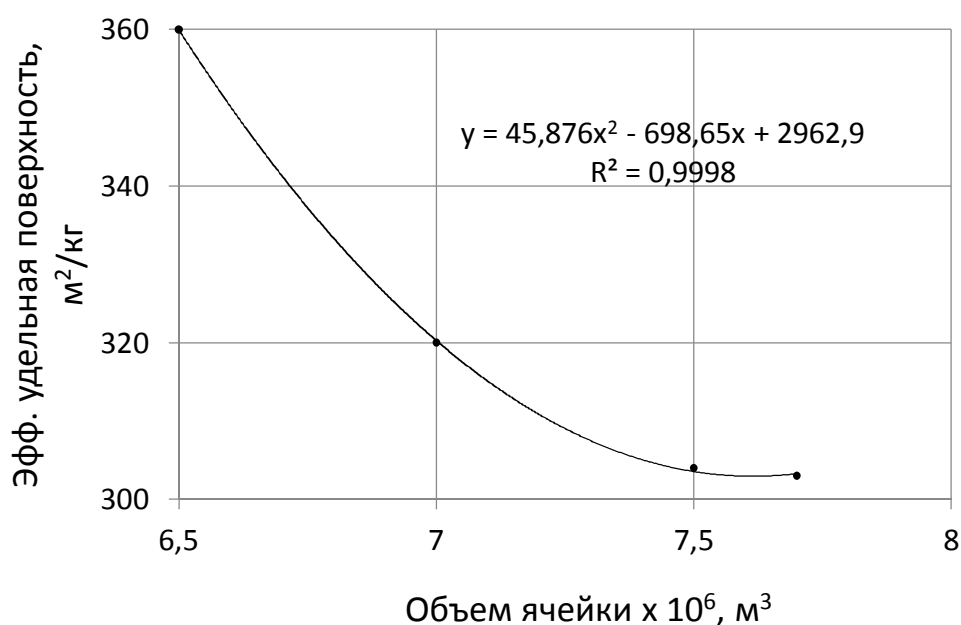


Рисунок 3.13 – Связь между эффективной удельной поверхностью цемента и объемом рабочей ячейки

Обращает на себя внимание тот факт, что минимуму эффективной плотности отвечают значения объемного веса цемента, равные 1288 и 1298 кг/м<sup>3</sup> (рис. 3.4, 3.11). Данные величины можно рассчитать исходя из положения минимума на рисунках 3.4, 3.11, а их значения практически соответствуют насыпной плотности цемента, контролируемой согласно соответствующим нормативным требованиям. Указанное обстоятельство подтверждает предположение, что в точке минимума происходит нарушение сплошности анализируемого образца. Дополнительно при этом можно оценить насыпную плотность исследуемых цементов по результатам анализа их воздухопроницаемости.

В данной работе показано, что можно изменять затрудненность фильтрации воздуха любым из рассмотренных способов. Однако следует отметить, что для управления затрудненностью фильтрации воздуха с помощью изменения объема рабочей ячейки необходима только одна навеска анализируемого материала, что гораздо проще и требует меньше времени для непосредственного выполнения анализа.

### **3.3 Дополнительные возможности предлагаемого анализа дисперсных свойств портландцемента**

Как уже отмечалось, принятая в цементной промышленности методика определения удельной поверхности цемента недостаточно информативна по отношению к гидратационной активности исследуемого материала. Предлагаемый метод позволяет устранить данный недостаток, кроме того его использование дает возможность определять соотношение между внешней и открытой внутренней поверхностью цемента при установленном значении величины  $S_{эфф}$ . Из рисунков 3.6 и 3.13 видно, что величина эффективной удельной поверхности в начале увеличения степени затрудненности фильтрации воздуха практически не меняется и имеет минимальное значение. Можно с определенной степенью

достоверности предположить, что данные значения  $S_{эфф}$  характеризуют внешнюю поверхность частиц исследуемого материала. В таком случае разница между установленной величиной  $S_{эфф}$  и ее минимальным уровнем соответствует внутренней части удельной поверхности цемента доступной для проницаемости воды. Это позволяет оценить эффективный объем открытых поверхностных дефектов частиц цемента, который доступен для воды затворения. Наличие такой возможности следует из полученной зависимости величины  $\rho_{эфф}$  от затрудненности воздухопроницаемости (рис. 3.5 и 3.12). Например, на рисунке 3.5 видно, что величина  $\rho_{эфф}$  составляет 2975 и 3075 кг/м<sup>3</sup> при массах цемента равных 10 и 12,5·10<sup>-3</sup> кг соответственно. Первое значение массы соответствует минимальному значению величины  $\rho_{эфф}$ , а второе – определено по принятому контрольному времени затрудненности воздухопроницаемости, равному 150 с. Согласно известной формуле  $\rho = m/V$ , в обоих случаях можно рассчитать эффективные удельные объемы материала, которые составляют 0,336 и 0,326·10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>/кг соответственно. Изменение удельного объема при этом достигло 10<sup>-5</sup> м<sup>3</sup>/кг, что соответствует примерно 3 % от его первоначального значения.

Для исследованных цементов ПЦ I-500-Н и ПЦ II/A-Ш-400 упомянутая разница составляет 4,3 и 12,1 % соответственно. Данные характеристики определены в гидродоступной области значений эффективной плотности исследуемых материалов, поэтому они представляют собой объемы, которые способны заполняться водой по механизму капиллярного всасывания вследствие гидрофильных свойств поверхности цементных минералов. При водоцементном соотношении (В/Ц), равном 0,4 на первоочередное заполнение водой гидродоступных объемов при использовании ПЦ I-500-Н и ПЦ II/A-Ш-400 будет задействовано 11 и 30 % воды затворения соответственно. Такая разница подразумевает различие в толщинах пленок оставшейся воды на частицах

материала данных цементов, что несомненно скажется на реологии цементного теста на их основе. Иными словами, применение метода позволяет дифференцировать исследуемые материалы по такому важному строительно-техническому параметру, как их водопотребность, что особенно важно при подборе количества пластифицирующих добавок к цементу в процессе производства товарного бетона и сборного железобетона.

Оценка величины объема, доступного для воды затворения поверхностных дефектов, может быть использована для прогнозирования макроструктуры образующегося цементного камня при твердении портландцемента. Очевидно, что концентрация гидратных новообразований внутри открытых дефектов будет выше, чем вблизи наружной поверхности частиц твердеющего цемента. Данное обстоятельство приводит к тому, что формирование цементного камня в дефектных полостях будет опережать по времени этот процесс для открытых зон с меньшими концентрациями гидратных ионов. В таком случае топология происходящего будет похожа на постепенно углубляющийся фронт гидратации на отдельных участках внутри мозаичных границ расположения дефектов с уже сформированной структурой цементных новообразований.

### **3.4 Оценка гидратационной активности цементных минералов**

Гидратационная активность минералов ПЦК во многом определяет его вяжущие свойства. Известны случаи, когда промышленный клинкер практически одинакового химико-минералогического состава и дисперсности отличался по своей гидравлической активности практически на полторы марки в зависимости от условий его формирования.

Как уже упоминалось, непосредственное определение гидратационной активности цементных минералов представляет собой

трудоемкую и длительную задачу. О химической активности данных минералов в отношении их взаимодействия с водой можно судить по количеству продуктов этого взаимодействия. В то же время количество продуктов гидратации зависит не только от гидратационной активности минералов ПЦ, но и от их дисперсности, определяющей величину поверхности взаимодействия цемента с водой. В таком случае о гидратационной активности минералов ПЦ следует судить по количеству продуктов взаимодействия цемента с водой, отнесенных к единице площади этой поверхности.

Авторы предлагают для оценки удельной гидратационной активности цементных минералов использовать данные, получаемые при экспресс-прогнозе вяжущей активности ПЦ и определении величины его гидродоступной удельной поверхности. Необходимый параметр можно выразить через отношение количества кальция в продуктах гидродеструкции ПЦ к величине его гидродоступной удельной поверхности, определяемым согласно рассмотренным выше методикам. В таком случае время анализа лимитирует их длительность.

Физический смысл предлагаемого параметра состоит в том, что он показывает, какое количество СаО способен отдать в жидкую фазу 1 кг анализируемого ПЦ в расчете на 1 м<sup>2</sup> исходной гидродоступной поверхности за время прогноза его вяжущей активности. Данный признак может служить количественной характеристикой удельной гидратационной активности минералов анализируемых цементов. Так например, при содержании в цементе (в пересчете на СаО) 15 % высокоактивного кальция и полученной величине гидродоступной удельной поверхности 280 м<sup>2</sup>/кг, это отношение составит  $0,15 \text{ кг} / 280 \text{ м}^2 = 0,000537 \text{ кг/м}^2$  или 537 мг/м<sup>2</sup>. Значение данного параметра не зависит от величины площади раздела твердой и жидкой фазы твердеющей системы и характеризует

гидратационную активность цемента, связанную как с его фазовым составом, так и с состоянием минералов, образующих эти фазы.

Оригинальность такого методического подхода заключается в том, что он позволяет непосредственно определять удельную гидратационную активность минералов цемента без трудоемкого определения их количественного соотношения, степени дефектности различных уровней, наличия каталитических примесей и любых других факторов, в совокупности влияющих на поведение данных минералов при взаимодействии с водой. Метод дает основание для дифференцирования перечисленных выше факторов в отношении их влияния на гидратационную активность минералов ПЦ, в том числе и в производственных условиях, увязывая их с параметрами работы оборудования основных технологических переделов.

Определение удельной гидратационной активности минералов цемента и одновременно, его гидродоступной удельной поверхности позволяет в случае необходимости разграничить эффективность используемого помольного агрегата по отношению к его диспергационному и механохимическому воздействию на вяжущую активность измельчаемого ПЦ.

## ВЫВОДЫ

Выполненный анализ основных методов определения физико-химических параметров, характеризующих цементную продукцию, показал их недостаточность для выпуска цемента с контролируемой стабильностью его качества. Ситуация усугубляется еще тем, что ввиду специфики контроля для этой цели нельзя воспользоваться результатами стандартных физико-механических испытаний ПЦ из-за значительной длительности их получения согласно условиям действующих методик.

Для решения обозначенной выше проблемы авторы предложили оригинальный методологический подход, который заключается в оперативном контроле вяжущей активности ПЦ с одновременной оценкой соотношения вклада дисперсной и минералогической составляющей в формировании ее величины. Такой подход позволяет установить информативную связь между качеством выпускаемого ПЦ и текущим режимом работы основного оборудования, обеспечивающего его производство.

Для осуществления предложенного контроля разработан комплекс методов, включающий экспресс-прогноз вяжущей активности ПЦ, определение величины его гидродоступной удельной поверхности и удельной гидратационной активности фазообразующих минералов. Наличие такого комплекса позволяет:

- получить новые критерии оценки эффективности режима работы подготовительных, обжиговых и помольных переделов цементного производства;
- обоснованно и своевременно корректировать параметры этого режима;
- углубить представления о причинно-следственной связи между состоянием цементного сырья, условиями его переработки и



потребительскими свойствами производимой продукции;

- осуществлять контроль энергоэффективности работы производственного оборудования исходя из свойств исходных, промежуточных и конечных цементных материалов;

- определять качество портландцементного клинкера и используемых минеральных добавок к цементу;

- оценивать потребительские свойства цемента различных производителей и оптимальность реализации их достижения на предприятиях стройиндустрии;

- наладить выпуск цемента с гарантированной стабильностью его качества.

Метод экспресс-прогноза вяжущей активности ПЦ может быть использован при производстве товарного бетона, сборного железобетона и сухих строительных смесей, позволяя при этом экономить цемент при обеспечении гарантии качества выпускаемой продукции. Этот метод также пригоден для контроля совместимости цемента с химическими добавками особенно в процессе их разработки.

Применение методического комплекса может дополнить существующие методы анализа состояния и поведения ПЦК и ПЦ, а в некоторых случаях и заменить их.

Способ определения удельной поверхности порошкообразных материалов, которая доступна для смачивания жидкостью с присущей ей проницаемостью, может применяться в отраслях промышленности, которые перерабатывают и используют дисперсную продукцию.

Основные положения настоящей работы подтверждены поисковыми исследованиями промышленных цемента разных производителей, что не исключает необходимости апробации предлагаемого методического комплекса в производственных условиях.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Значко-Яворский И. Г. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века / И. Л. Значко-Яворский. – М. : Изд. АН СССР, 1963. – 500 с.
2. Сычев М. М. Формирование портландцементного клинкера [Текст] / М. М. Сычев. – Л. : ЛТИ, 1973. – 100 с.
3. Бойкова А. И. Твердые растворы цементных минералов / А. И. Бойкова. – Л. : Наука, 1974. – 100 с.
4. Бойкова А. И. Образование и структурные превращения цементных минералов / А. И. Бойкова, И. Ф. Румянцев // Проблемы химии силикатов : журнал – Л. : Наука, 1974. – С. 71–80.
5. Торопов Н. А. Кристаллография и минералогия / Н. А. Торопов, Л. Н. Булак. – Л. : Изд-во литературы по строительству, 1972. – 503 с.
6. Пащенко А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – Киев : Вища школа, 1985. – 440 с.
7. Пащенко А. А. Теория цемента / А. А. Пащенко, Е. А. Мясникова, В. С. Гумен и др.; ред. А. А. Пащенко. – Київ : Будівельник, 1991. – 168 с.
8. Бутт Ю. М. Портландцемент / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М. : Стройиздат, 1974. – 328 с.
9. Саницкий М. А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов / М. А. Саницкий. – Киев : УМК, 1990 – 60 с.
10. Байков А. А. Собрание трудов. Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов / А. А. Байков. – М.–Л. : Изд-во АН СССР. – 1948. – Т 5. – 271 с.
11. Тейлор Х. Ф. У. Химия цемента / ред. Х. Ф. У. Тейлора. – М. : Стройиздат, 1969. – 501 с.
12. Ларионова З. М. Петрография цемента / З. М. Ларионова, Б. Н. Виноградов. – М. : Стройиздат, 1974. – 348 с.

13. Зевин Л. С. Рентгенографические методы исследования строительных материалов / Л. С. Зевин. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1965. – 182 с.
14. Николаев А. П. Введение в магнетохимию портландцемента : монография / А. П. Николаев. – Харьков : ХНАГХ, 2011. – 140 с.
15. Рояк С. М. Специальные цементы / С. М. Рояк, Г. С. Рояк. – М. : Стройиздат, 1983. – 279 с.
16. Рояк С. М. Специальные цементы / С. М. Рояк, Г. С. Рояк. – М. : Стройиздат, 1993. – 416 с.
17. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво / Р. Ф. Рунова, В. І. Гоц, І. І. Назаренко та ін. – Київ : УВПК «Ексоб», 2008. – 360 с.
18. Дуда В. Цемент / В. Дуда; пер. с нем. Е. Ш. Фельдмана ; под ред. Б. Э. Юдовича. – М. : Стройиздат, 1981. – 464 с.
19. ДСТУ Б В.2.7-187:2009. Будівельні матеріали. Цементи. Методи визначення міцності на згин і стиск. Чинний від 01.10.2010. – Київ : Мін-регіонбуд України, 2010. – 11 с.
20. DIN EN 196-1: 2005. Methods of testing cement-Part 1: Determination of strength. – 01.05.2005. – Berlin : Deutsches Institut für Normung. – 33 p.
21. Пащенко А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – Киев : Вища школа, 1985. – 440 с.
22. Бутт Ю. М. Портландцементный клинкер / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М. : Стройиздат, 1967. – 304 с.
23. Торопов Н. А. О твердых растворах алюмоферритов кальция / Н. А. Торопов, А. И. Бойкова // Изв. АН СССР, ОХН. М. : АН СССР, 1955. – № 6. – С. 972.
24. Бойкова А. И. Распределение трехвалентного железа в структуре алюмоферритов кальция / А. И. Бойкова, С. П. Екимов, Л. В. Грищенко //

Цемент : научн.-техн. и производственный журнал. – СПб. : Ж-л Цемент, 1978. – № 6. – С. 6–8.

25. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычев, В. В. Тимашев. – М. : Высшая школа, 1980. – 472 с.

26. Ли Ф. М. Химия цемента и бетона / Ф. М. Ли ; пер. с англ. Б. С. Левман. – М. : Госстройиздат, 1961. – 645 с.

27. Бутт Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов : учебное пособие для хим. и техн. спец. ВУЗов / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. – М. : Стройиздат, 1973. – 504 с.

28. Пат. 2058952 Р Ф С04В7/02. Портландцементный клинкер, цемент на его основе и способ изготовления коррозиестойчивого бетона / С. А. Зубехин, Б. Э. Юдович. – № 93044197/33; заявл. 31.08.1993; опубл. 27.04.1996, Бюл. № 1, 83 с.

29. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / В. Н. Герасимов, Е. М. Доливо-Добровольская, И. Е. Каменцев и др. ; ред. В. А. Франк-Каменецкого. – Л. : Недра. Ленингр. отд-ние, 1975. – 399 с.

30. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – Учеб. пособие для вузов / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – 3-е изд. доп. и перераб. – М. : МИСИС, 1994. – 328 с.

31. Гиллер Я. Л. Таблица межплоскостных расстояний. В 2 томах / Я. Л. Гиллер. – М. : Недра. – 1966. – Т. 2. – 366 с.

32. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов : в 2-х томах / В. И. Михеев, Э. П. Сальдау. – Л. : Недра, 1965. – Т. 2. – 362 с.

33. Лиопо В. А. Рентгеновская дифрактометрия : учеб. пособие / В. А. Лиопо, В. В. Война. – Гродно : ГрГУ, 2003. – 171 с.

34. Rietveld H. M. Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement / H. M. Rietveld // Acta Cryst, 1967. – № 22. – P. 151–152.

35. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // J. Appl. Cryst. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.

36. The Rietveld Method. Ed. R. A. Young [Text] // N. Y. Oxford. University press, 1993. – 298 p.

37. Кржижановская М. Г. Применение метода Ритвильда для решения задач порошковой дифрактометрии : учебное пособие / М. Г. Кржижановская, В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова. – СПб: Санкт-Петербургский университет, 2016. – 87 с.

38. Коробкова А. И. Количественное определение фазового состава портландцементных клинкеров с учетом полиморфных модификаций основных компонентов / А. И. Коробкова, Г. М. Полозов, О. В. Франк-Каменецкая // Снижение потребления энергии и эмиссии CO<sub>2</sub> в цементной промышленности Set. energy : матер. второй глобальной конференции (27.11.2012-28.11.2012). – М. : Экспоцентр, 2012. – С. 67–71.

39. Жерновский И. В. Некоторые возможности применения полнопрофильного РФА в задачах строительного материаловедения / И. В. Жерновский, В. В. Строкова, Е. В. Мирошников и др. // Строительные материалы : журнал. – М. : ООО рекламно-издательская фирма «Стройматериалы», 2010. – № 3. С. 102–105.

40. Пат. 2461817, РФ, МПК G01N23/207. Способ количественного определения фазового состава портландцементных клинкеров / О. В. Франк-Каменецкая, А. Г. Штукенрберг, А. И. Коробкова, Г. М. Полозов. – № 2011121718/28; заявл.31.05.2011; опубл. 20.09.2012, Бюл. № 26, 16 с.

41. Малова Е. Ю. Определение минералогического состава клинкеров комбинированным методом анализа / Е. Ю. Малова, Е. В. Мануйло, В. К. Козлова и др. // Вестник алтайского государственного технического университета им. Ползунова. – Барнаул, 2011. – № 1. – С. 79–83.

42. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов / А. И. Болдырев. – Л. : Недра, 1976. – 198 с.
43. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов / А. Н. Лазарев. – Л. : Наука, 1968. – 347 с.
45. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов / И. И. Плюснина. – М. : Изд-во МГУ, 1967. – 189 с.
46. Карлин Р. Магнетохимия [Текст] / Р. Карлин. – М. : Мир, 1989. – 400 с.
47. Калинин В. Т. Введение в магнетохимию / В. Т. Калинин, Ю. В. Ракитин. – М. : Наука, 1980. – 302 с.
48. Калинин В. Т. Современная магнетохимия : монография / В. Т. Калинин, Ю. В. Ракитин. – СПб: Наука, 1994. – 287 с.
49. Селвуд П. Магнетохимия / П. Селвуд ; пер. с англ. – М. : Иностран. лит., 1958. – 458 с.
50. Определение состава твердых растворов алюмоферритов кальция магнетохимическим методом / И. Ф. Пономарев, А. Н. Грачян, П. П. Гайджуров, А. П. Калашников // Журнал прикладной химии : журнал. – СПб. : Наука, 1968. – Т. 42. – № 10. – С. 2166–2169.
51. Терромагнитные исследования железосодержащей фазы портландцементного клинкера / П. П. Гайджуров, А. Н. Грачян, И. Ф. Пономарев, В. В. Бородавкина // Тр. Новочер. политех. ин-та. – Новочеркасск, 1970. – Т. 202. – С. 17–21.
52. Определение состава алюмоферритов кальция с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии / И. И. Мирошниченко, В. С. Кузьменко, С. Ф. Миндолин, В. К. Классен // Цемент : научн.-техн. и производственный журнал. – СПб. : Ж-л Цемент, 1988. – № 3. – С. 10–11.
53. Беляева В. И. Магнитные свойства антиферромагнетика  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}\text{O}_5$  и их анализ в приближении молекулярного поля /

В. И. Беляева, В. С. Кузьменко, В. В. Классен и др. // Физика твердого тела : журнал. – СПб. : Наука, 1987. – Т. 29. – № 1. – С. 145–149.

54. Миндолин С. Ф. Концентрационные фазовые переходы в твердых растворах алюмоферритов кальция и их влияние на свойства клинкера : автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов / Сергей Филиппович Миндолин ; Белг. гос. техн. ун-т. – Белгород, 2003. – 24 с.

55. Зубехин А. П. Изучение состава и катионного распределения в алюмоферритной фазе цементного клинкера методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии / А. П. Зубехин, В. В. Китаев, В. М. Леонов // Изв. Сев. Кавказ. научн. центра высш. школы СССР : сборник трудов. – Ростов-на-Дону, 1977. – № 4. – С. 89–93.

56. Справочник по химии цемента ; ред. В. В. Волконского, Л. Г. Судакаса. – Л. : Стройиздат. – 1980. – 221 с.

57. Гранулометрический состав как критерий регулирования дисперсной системы / В. Б. Петропавловская, Т. Б. Новиченкова, В. В. Белов, А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы : журнал. – М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2013. – Январь. – С. 64–65.

58. Юдович Б. Э. Влияние технического уровня производства цемента на его строительно-технические свойства в бетонах. Энергосберегающие технологии при производстве цемента / Б. Э. Юдович, Л. Г. Бернштейн // 2-е Научные чтения по цементу: сб. докладов. – СПб : Изд-во НТЦ «Алит» и «Гипроцемент-Наука», 2006. – С. 78–82.

59. Пат. 2224236 РФ, G01N9/08. Способ определения плотности твердой фазы капиллярно-пористых неорганических материалов / Ю. И. Довбня, А. И. Кудяков. – № 2002111604/28 ; заявл. 29.04.2002; опубл. 20.07.2004, Бюл. № 2, 10 с.

60. Ходаков Г. С. Тонкое измельчение строительных материалов / Г. С. Ходаков. – М. : Изд. литературы по строительству, 1972. – 233 с.

61. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного газа / Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, М. В. Талаев, В. В. Филипповский. – М. : Изд. АН СССР, 1957. – 60 с.

62. ДСТУ Б EN 196-6:2015 Методы испытания цемента. Часть 6. Определение тонкости помола (EN 196-6:2010, IDT). – Действует от 01.07.2016. – Киев : МИНСтрой, 2016. – 11 с.

63. Брыков А. С. Гидратация портландцемента : учеб. пособие / А. С. Брыков. – СПб: СПбГТИ (ТУ), 2008. – 30 с.

64. Адамцевич А. О. Актуальные аспекты практического применения методов калориметрии при изучении кинетики гидратации вяжущих в строительном материаловедении / А. О. Адамцевич // Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании : материалы юбилейной Международной научной конференции, посвященной 95-летию НИУ МГСУ (16-17 ноября 2012 г.). – М. : МГСУ, 2012. – С. 354–360.

65. Рамачандран В. С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов / В. С. Рамачандран ; – пер. с англ. В. Б. Ратинов. – М. : Стройиздат, 1977. – 408 с.

66. Методы исследования цементного камня и бетона / ред. Э. М. Ларионовой. – М. : Стройиздат, 1970. – 158 с.

67. Якупов М. И. Современный метод исследования кинетики гидратации цемента / М. И. Якупов // Международный семинар-конкурс молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей : сб. докладов, секция «Цемент» (27–28 октября 2010 г.). – М. : Экспоцентр. – 2010. – С. 82–84.

68. Самойлова Е. Э. Оценка вклада топохимических реакций на начальных стадиях гидратации портландцемента / Е. Э. Самойлова // Вісник Донбаської національної академії будівництва та архітектури :



Сучасні будівельні матеріали. – Макеевка, 2014. – Вып. 1(105). – С. 103–107.

69. Шпынова Л. Г. Гидратационная активность ферритов и алимоферритов кальция / Л. Г. Шпынова, М. А. Саницкий // Украинский химический журнал. – Киев : Ин-т общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, 1983. – Т. 49. – № 11 – С. 1138–1142.

70. ГОСТ 310.4-81 Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии. – Введен 1983-07-01. – М. : Минпром. стройматериалов СССР, 1983. – 33 с.

71. Кузьмина В. П. Применение пигментов и цветных цементов в технологии производства сухих декоративных строительных смесей / В. П. Кузьмина // Строительные материалы : журнал. – Киев, 2000. – № 5. – С. 15–17.

72. Головин В. В. Методы и приборы определения активности цемента / В. В. Головин, К. П. Латышенко, В. С. Цикунов // Известия МГТУ «МАМИ»: журнал. – М. : Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), 2013. – Т. 2. – № 3 (17). – С. 201–205.

73. Ушеров-Маршак А. В. Тепловыделение цемента / А. В. Ушеров-Маршак. – М. : ВНИИЭСМ, 1980. – 68 с.

74. А. с. № 1053001 СССР, В 796753, Кл. G 01 N 33/38 Способ определения активности цемента / Г. И. Бердов, Б. Л. Аронов, С. И. Линник, О. С. Мадзаева, С. Э. Чумакова ; Новосибирский инженерно-строительный институт им. В. В. Куйбышева. – № 796753 ; заявл. 02.06.86.; опубл. 30.06.88, Бюл. № 24, 3 с.

75. Пащенко А. А. Гидратационная активность силикатов кальция / А. А. Пащенко, М. А. Саницкий, Г. Я. Шевчук, П. В. Новосад // Укр. хим. журнал. – Киев, 1990. – Т. 56. – № 86. – С. 794–799.

76. ДСТУ Б EN 197-1:2008. Цемент. Частина 1. Склад, технічні умови та критерії відповідності для звичайних цементів (EN 197-1:2000, IDT). – Чинний від 16.12.2008. – Київ : Мінрегіонбуд України, 2009. – 24 с.

77. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М. : Стройиздат, 1979. – 476 с.

78. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества : учебник для вузов. / А. В. Волженский. – М. : Стройиздат, 1986. – 464 с.

79. ДСТУ Б В.2.7-46:2010. Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови. Чинний від 01.09.2011. – Київ: Мінрегіонбуд України, 2011. – 25 с

80. Zheng Yu. Экспериментальные исследования энергоэффективного режима измельчения твердых материалов / М. М. Кузнецова, В. Е. Ведь, А. А. Алексина ; Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина // Журнал технической физики. – М., 2016. – Том 86. – Вып. 5. – С. 64–67.

81. Коллективные эффекты в системе дефектов масштаба структурного элемента при деформировании гетерогенного материала регулярного строения / А. М. Лексовский, Г. Н. Губанова, В. Е. Юдин, Б. Л. Баскин // Журнал технической физики. – М., 2013. – Т. 83. – Вып. 6 – С. 122–127.

82. Айлер Р. Химия кремнезема: в 2 ч. / Р. Айлер ; ред. д-ра техн. наук проф. В. П. Прянишникова. – М. : Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с.

*Наукове видання*

**НІКОЛАЄВ** Олександр Петрович,  
**КОНДРАЩЕНКО** Олена Володимирівна

**В'ЯЖУЧІ ВЛАСТИВОСТІ  
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ.  
КОНТРОЛЬ І АНАЛІЗ**

**МОНОГРАФІЯ**

*(Рос. мовою)*

Відповідальний за випуск *О. В. Кондращенко*  
Редактор *О. А. Норик*  
Комп'ютерне верстання *Є. Г. Панової*  
Дизайн обкладинки *Г. А. Коровкіної*

Підп. до друку 05.09.2016 р.  
Друк на ризографі  
Зам. №

Формат 60×84/16  
Ум. друк. арк. 3,0  
Тираж 300 пр.

Видавець і виготовлювач:  
Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002  
Електронна адреса: [rektorat@kname.edu.ua](mailto:rektorat@kname.edu.ua)  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
ДК № 5328 від 11.04.2017 р.